

Kinetik des differentiellen
Ionenaustausches an Chabasit

GEORG KINSHOFER

1972

Kinetik des differentiellen Ionenaustausches

an Chabasit

Inaugural-Dissertation

zur Erlangerung der Doktorwürde

der hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Ludwig-Maximilian Universität zu München

vorgelegt

von

Georg Kinshofer

München 1972



1. Berichterstatter : Prof. G.M.Schwab
2. Berichterstatter : Prof. G.Dickel

Tag der mündlichen Prüfung : 5.7.1972

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1968 bis Januar 1972 in der radiochemisch-analytischen Abteilung der Institut für Strahlenschutz der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München durchgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Drs. hc. G.M. Schwab

habe ich herzlich für die wertvollen Anregungen und aufmunternden Aussprachen, für sein stetes Interesse und seine wohlwollende Förderung bei der Anfertigung dieser Arbeit zu danken.

Herrn Prof. F. Wachsmann habe ich für sein Interesse und für die freundliche Aufnahme in seinem Institut zu danken.

Herrn Priv. Doz. Dr. B. Sansoni möchte ich für die Bereitstellung der Arbeitsmittel, des Arbeitsplatzes und für sein grosszügiges Entgegenkommen bei der Durchführung der Arbeit danken.

Herrn Dr. K. Bunzl bin ich für die Arbeitsanleitung, sowie die zahlreichen Diskussionen und Anregungen zu grossen Dank verpflichtet.

Für die Ratschläge zu den analytischen Bestimmungen danke ich Herrn Prof. J. Fischer und Herrn Dr. H. Rohleder.

Dem Stipendienausschuss der Universität München schulde ich Dank für die Gewährung eines Promotionstipendiums.

KINETIK DES DIFFERENTIELLEN IONENAUSTAUSCHES AN CHABASIT

1. EINLEITUNG

2. THEORETISCHES

- 2.1. Kinetik des Ionenaustausches bei vollständiger Umbeladung
 - 2.1.1. Theorie von Barrer-Boyd
 - 2.1.2. Theorie von Helfferich-Plesset
 - 2.1.3. Theorie von Barrer-Rees-Brook
- 2.2. Kinetik des Ionenaustausches bei differentiellen kleinen Umbeladungen
 - 2.2.1. Einfluss der Selbstdiffusionskoeffizienten auf die Kinetik
 - 2.2.2. Einfluss der Selektivität auf die Kinetik
 - 2.2.3. Einfluss des Wassertransportes auf die Kinetik
 - 2.2.4. Überlagerung von Beweglichkeit und Selektivität
 - 2.2.5. Überlagerung von Beweglichkeit und Wassertransport
 - 2.2.6. Überlagerung von Selektivität und Wassertransport
 - 2.2.7. Überlagerung von Selektivität, Beweglichkeit und Wassertransport

3. DER IONENAUSTAUSCHER CHABASIT

- 3.1. Mechanische Beschaffenheit
- 3.2. Chemische Zusammensetzung
- 3.3. Struktur
- 3.4. Ionenaustausch
- 3.5. Wasseraufnahme
- 3.6. Thermische Stabilität

4. EXPERIMENTELLES

- 4.1. Geräte
 - 4.1.1. Ionenaustausch-Apparatur
 - 4.1.2. Anordnung zur Wassergehaltbestimmung
 - 4.1.3. Flammenanalyse, Atomabsorption
 - 4.1.3.1. Flammenphotometer
 - 4.1.3.2. Atomabsorptions-Spektralphotometer
- 4.2. Chemikalien
 - 4.2.1. Salze
 - 4.2.2. Ionenaustauschwasser
 - 4.2.3. Ionenaustauschlösungen
 - 4.2.4. Eichlösungen für Flammenanalysen
- 4.3. Ionenaustauscher Chabasit
 - 4.3.1. Gewinnung
 - 4.3.2. Probenvorbereitung

- 4.4. Bestimmung der Gegenionen im Austauscher
 - 4.4.1. Flammenemission
 - 4.4.2. Atomabsorption
- 4.5. Wassergehaltsbestimmung des Ionenaustauschers
- 4.6. Messungen des Ionenaustauschgleichgewichtes
 - 4.6.1. Vorbereitung
 - 4.6.2. Arbeitsanleitung
 - 4.6.2.1. Bestimmung der Ionenaustauschkapazität
 - 4.6.2.2. Bestimmung der Ionenaustausch-Isothermen
 - 4.6.2.3. Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten
- 4.7. Messungen der Ionenaustausch-Kinetik
 - 4.7.1. Arbeitsanleitung
 - 4.7.2. Messung des differentiellen kleinen Ionenaustausches
- 5. ERGEBNIS
 - 5.1. Ionenaustauschkapazität des Chabasits für Na^+ , K^+ , Cs^+ und Ba^{2+}
 - 5.2. Kinetik integraler Umbeladungen
 - 5.3. Kinetik differentiell kleinen Umbeladungen
 - 5.4. Ionenaustausch-Isothermen
 - 5.5. Selektivitäts- und Aktivitätskoeffizienten
 - 5.6. Wassergehalt der homo- und heteroionischen Austauschformen
 - 5.7. Fehlerbetrachtung
- 6. DISKUSSION
 - 6.1. Na - K Austausch System
 - 6.2. Na - Cs Austausch System
 - 6.3. Na - Ba Austausch System
- 7. ZUSAMMENFASSUNG
- 8. LITERATURVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG

Als Ionenaustauscher bezeichnet man im allgemeinen feste Stoffe, welche aus einer Elektrolytlösung Ionen aufnehmen können und aus Gründen der Elektroneutralität an diese eine äquivalente Menge Ionen gleichen Vorzeichens abgeben (6,81,84,85,94,100). Bringt man zum Beispiel einen Kationenaustauscher, der ursprünglich austauschbare Kationen der Sorte B^+ enthält, in eine wässrige Lösung des Salzes $A^+ X^-$, so kann man für den dann einsetzenden Ionenaustausch schreiben



wobei $\boxed{R^-}$ das negativ geladene Gerüst des Ionenaustauschers symbolisieren soll. Eine analoge Gleichung lässt sich für den Ionenaustausch von mehrwertigen Kationen oder für den Austausch von Anionen durch einen Anionenaustauscher formulieren. Der Doppelpfeil in Gl. (1) deutet an, dass es sich beim Ionenaustausch im allgemeinen um einen reversiblen Vorgang handelt. Die Lage des sich dabei einstellenden Gleichgewichts, wird durch die Gleichgewichtskonstante von Gl. (1) charakterisiert. Ist dieser Wert grösser als 1, so bedeutet dies, dass der Ionenaustauscher das Ion A^+ bevorzugt im Verhältnis zum Ion B^+ aus der Lösung aufnimmt (29,30,66,68,124,125). Auf dieser als Selektivität bezeichneten Eigenschaft eines Ionenaustauschers beruht die grosse Bedeutung dieser Materialien in der Natur und Technik. So regeln die im Erdboden natürlich vorkommenden Ionenaustauscher der Tonminerale (33,83,93,133) und Huminstoffe den für die Pflanzen wichtigen Nährstoffhaushalt. Sie binden dabei die durch Verwitterungsprozesse oder Düngung in den Boden gelangenden Ionen ausreichend stark, um deren Auswaschung durch Regen aus den oberen Bodenschichten weitgehend zu verhindern. Andererseits halten sie die Ionen nicht so fest, als dass diese nicht im Wurzelsystem der Pflanzen zur Verfügung stehen könnten (104,148). In zunehmenden Masse interessiert man sich auch in der Biochemie für die Ionenaustausch-Eigenschaften biologischer Membrane, da diese für die selektive Permeabilität von einzelnen Ionen verantwortlich sind (54,92,102,134,149). In grossem Umfange werden synthetische Ionenaustauscher in der Technik eingesetzt, wie etwa zur Trennung von Ionengemischen durch entsprechende Chromatographie (35,90,84,126,132,150), der Anreicherung von Uran (96,114,152,156) und Gold (50,98) bei der Erzaufbereitung, der Reindarstellung von Radionukliden in der Radiochemie (39,45,118), bei zahlreichen Reinigungsschritten

in der Nahrungsmittel (53,142) und Pharmazeutischen-Industrie (59), zur Wasseraufbereitung (52,151) oder zur Verwendung als Katalysatoren (80,84,157).

Neben dem Phänomen der Selektivität (66-68,125) ist, zum Verständnis des Mechanismus des Ionenaustausches, für die Anwendungstechnik die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung von Interesse. Experimentell lässt sich zeigen, dass dabei im allgemeinen - falls die Elektrolytlösung nicht sehr verdünnt ist - die Diffusion der Ionen innerhalb der Austauscherteilchen geschwindigkeitsbestimmend ist. Partikeldiffusion (3,84, 85,99,135,136). Bei derartigen Messungen untersuchte man bisher nahezu ausschliesslich die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung für einen vollständigen Ionenaustausch, nach Gl. (1) von der reinen A^+ -Form des Austauschers zur reinen B^+ -Form oder umgekehrt. Wie jedoch in den letzten Jahren von Dickel und Mitarbeitern (46,47,61-63,73,76,97) gezeigt wurde, erhält man zusätzliche Information über die Austauschkinetik, wenn man auch die Geschwindigkeit des Ionenaustausches bei nur differentiell kleinen Umbeladungen des Austauschers bestimmt. Bei diesen Messungen wird der Ionenaustauscher $A^+ X^-$ und $B^+ X^-$ versetzt. Auf diese Weise erreicht man je nach dem Mischungsverhältnis der Lösung eine mehr oder weniger partielle Umbeladung des Austauschers. Wählt man die Mischungsverhältnisse der Lösung so, dass der Ionenaustauscher nach Erreichung des Gleichgewichts nur einige Prozent in Bezug auf seine Anfangszusammensetzung umbeladen wird, so spricht man von differentiell kleinen Umbeladungen. Die von Dickel und Mitarbeitern untersuchte Kinetik von differentiell kleinen Umbeladungen des Ionenaustauschers brachte als überraschende Ergebnisse eine grosse Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit vom Molenbruch der Ionen im Austauscher und grosse - auch noch bei differentiell kleinen Umbeladungen auftretende - Unterschiede in der Austauschgeschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion (73,76,107). Da bei den von Dickel verwendeten Kunsthharzaustauschern auch ein erheblicher Wassertransport zwischen Lösung und Austauscher verbunden war, lag es nahe, die beobachteten Befunde in des Hauptsache diesem Phänomen des osmotischen Sprungs (61-63,73,76) zuzuschreiben. Aus diesen von Dickel gewonnen Vorstellungen folgte unmittelbar die Problemstellung der vorliegenden Arbeit.

Es sollte die Kinetik bei differentiell kleinen Umbeladungen eines Ionenaustauschers mit, im Gegensatz zu quellbaren Kunsthharzaustauschern, vollkommen starrer Matrix (6,13-17,24,25,56,144) untersucht werden. Auf diese Weise wird der mit dem Ionenaustausch verknüpfte Wassertransport stark verringert.

*) ... mit einer Mischung der Elektrolyten ...

Als Ionenaustauscher wählten wir das in der Natur vorkommende Zeolithmineral Chabasit. Dieses Material weist nach vollständigem Austausch von Natrium- gegen Kaliumionen insgesamt nur eine kleine Änderung im Wassergehalt auf (11,18,22,30). Die an diesem System erhaltenen Aussagen über Unterschiede der Geschwindigkeit differentiell kleiner Hin- und Rückreaktionen bei stark verringertem Wassertransport sollten dann durch weitere Messungen mit den Ionenpaaren $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+}$ und $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$, für die der Austauscher gegenüber dem System $\text{Na}^+ \approx \text{K}^+$ unterschiedliche Selektivität aufweist (22), überprüft und ergänzt werden. Hierbei wird im Falle $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+}$ ähnlich wie bei $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ ein kleiner (6,11,18,22,26,30) im Falle des $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ Austausches ein bedeutend grösserer Wassertransport (6,11,18,22,30) auftreten. Diese Beispiele sollten die Rolle des Wassertransportes in der Ionenaustauschkinetik (136) des Chabasits deutlich erkennen lassen. Aus diesem Grunde sollten die Wassergehalte nicht nur der homo- sondern auch der heteroionischen Austauscherformen bestimmt werden.

Falls die an Zeolithen gefundenen Ergebnisse sich im Gegensatz zu den Ionenaustauscherharzen nicht durch den Wassertransport begründen liessen, sollten andere Möglichkeiten für die Erklärung unterschiedlicher Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion in differentiellen Bereichen diskutiert werden.

2. THEORETISCHES

Die theoretische Behandlung der Kinetik des Ionenaustausches im Bereich der Partikeldiffusion ist bis jetzt noch nicht befriedigend gelungen (8, 84-86). Vor allem gelang es noch nicht die unterschiedliche Geschwindigkeit der Reaktion in Richtung zunehmender und in Richtung abnehmender Konzentrationen der Ionen A im Austauscher (s.Gl.11) in vielen Fällen qualitativ oder gar quantitativ vorherzusagen.^{*)} Als Ausgangspunkt für die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Ionenaustausches werden im allgemein folgende physikalischen Gesetzmässigkeiten verwendet:

$$2. \text{ Fick'sches Gesetz: } \frac{d \bar{c}_i}{d t} = - \operatorname{div} j_i, \text{ für } i = A, B. \quad (2)$$

Die zeitlichen Aenderungen der Konzentration $\bar{c}_i$ der Ionen A und B im Austauscher sind mit einem entsprechenden Fluss j_A und j_B verknüpft. Diese Gleichung wird auch Kontinuitätsgleichung genannt.

$$\text{Elektronenneutralität: } z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B = \text{const.} \quad (3)$$

Diese Gleichung besagt, dass der Ionenaustausch einen stoichiometrischen Ablauf darstellt, d.h. der Vorgang läuft bei Umsätzen äquivalenter Konzentration (z_A und z_B = Wertigkeit der Ionen A bzw. B) ab.

$$\text{Stromlosigkeit: } z_A j_A + z_B j_B = 0 \quad (4)$$

Die elektronischen Ströme, die durch die Ionenflüsse bedingt sind, müssen in jedem Augenblick gleich sein.

$$\text{Chemisches Potential des Wassers: } (\bar{\mu}_W)_R = (\mu_W)_L \quad (5)$$

Das chemische Potential des Wassers im Austauscher $(\bar{\mu}_W)_R$ stellt sich im Gleichgewicht auf das der Austauschlösung $(\mu_W)_L$ ein.

^{*)} In der Literatur (1,12,84-87,136) wird eine Terminologie benutzt, wobei die Bezeichnungen Hin- und Rückreaktion (Forward and Reverse Exchange Rates) mit der Aussage gekoppelt sind, dass der Austausch schneller erfolgt, wenn sich das schnellere Ion im Austauscher befindet und umgekehrt (4,41,84-87,136) bzw. das nicht-selektive Ion gegen das selektive ausgetauscht wird (27,73,41,107). Misst man jedoch in differentiell kleinen Bereichen, so sieht man, dass sich die Beweglichkeits- oder auch die Selektivitätsverhältnisse je nach Bereich auch umkehren können (61-63,73). Da sich bei solchen Fällen auch die Bedeutung von Hin- und Rückreaktion umkehren würde, charakterisieren wir im folgenden die Reaktionsrichtung nach ansteigender und nach abnehmender A-Ionenkonzentration.

Auf der Grundlage dieser Gleichungen haben sich nun verschiedene Theorien entwickelt. Wie weit aufgrund der dabei gewonnenen Gleichungen die unterschiedlichen Geschwindigkeiten in Richtung zu- und abnehmender Konzentrationen der A-Ionen im Austauscher damit erklärt werden können, sei im folgenden näher diskutiert.

2.1. Kinetik des Ionenaustausches bei vollständiger Umbeladung.

2.1.1. Theorie von Barrer und Boyd. In Anlehnung an die mathematische Behandlung des Wärmeflusses in kugelförmigen Körpern (55) verwendeten Barrer, Boyd (10,37) u.a. (74,77,99,115,120,124,126,158,159) die bekannte Lösung der Differentialgleichung:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = D \left(\frac{d^2 \bar{c}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\bar{c}}{dr} \right) \quad (6)$$

Die mit D als Diffusionskoeffizient und c der Konzentration zur Beschreibung der Kinetik des Ionenaustausches. Mit den Randbedingungen des unendlichen Lösungsvolumens und dem konstanten Diffusionskoeffizienten D folgt für den Umsatzbruchteil U als Funktion der Zeit:

$$U(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{D \pi^2 n^2 t}{r_o^2} \right) \quad (7)$$

Der Umsatzbruchteil U ist nach Definition gegeben als:

$$U = \frac{Q_t - Q_o}{Q_{\infty} - Q_o} \quad (8)$$

dabei ist Q_t = Menge des betrachteten Ions im Austauscher zur Zeit t,
 Q_o = Menge dieser Ionen im Austauscher bei Versuchsbeginn,

Q_{∞} = Menge dieser Ionen im Austauscher bei Gleichgewichtseinstellung,
 r_o = der Radius der Ionenaustauscher-Kugel.

Die Werte von U sind in Abhängigkeit vom dimensionslosen Parameter Dt/r_o^2 für Austauscherkugeln in (84,85,101) und für zylindrische und parallelepipedische Austauscherkörper in (101) tabelliert.

Da diese Ableitung keine unterschiedliche Beweglichkeit der Gegenionen berücksichtigt, gilt sie streng nur für den Isotopenaustausch (2,4,84-86) und nicht für den eigentlichen Ionenaustausch (2,4,). Naturgemäss kann Gl.(7) deshalb auch keine Unterschiede im zeitlichen Verlauf für die Reaktionen in Richtung zu- und abnehmender Konzentrationen der A-Ionen im Austauscher erklären, da sie zwischen den Gegenionen nicht unterscheidet.

2.1.2. Theorie von Helfferich-Plesset. Einen bedeutenden Schritt zur mathematischen Beschreibung des Ionenaustausches stellte die Berücksichtigung der unterschiedlichen Ion enbeweglichkeiten beim Ionentransport dar (4,27,84-87,155). Als Folge dieser unterschiedlichen Beweglichkeiten der austauschenden Gegenionen A und B entsteht ein elektrisches Potential ϕ , das auf jedes Gegenion unabhängig von dessen Konzentration einwirkt. Helfferich (83-86) u. a. (34,87,122) gingen daher von den Nernst-Planck'schen Flussgleichungen der Ionendiffusion zweier Ionensorten aus:

$$j_A = D_A^* \left(\text{grad } \bar{c}_A + \frac{z_A \bar{c}_A F}{RT} \text{ grad } \phi \right) \quad (9)$$

$$j_B = D_B^* \left(\text{grad } \bar{c}_B + \frac{z_B \bar{c}_B F}{RT} \text{ grad } \phi \right)$$

mit j_i bzw. D_i^* als Flüsse bzw. Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen $i = A, B$ im Austauscher, R ist die absolute Gaskonstante, T die absolute Temperatur und F die Faraday-Konstante.

Wählt man als Definitionsgleichung des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} das 1. Fick'sche Gesetz, (27) so ist D_{AB} der Proportionalitätsfaktor zwischen den Konzentrationsgradienten und dem dazugehörigen Ionenfluss:

$$j_A = - D_{AB} \text{ grad } \bar{c}_A \quad (10)$$

$$j_B = - D_{AB} \text{ grad } \bar{c}_B$$

D_{AB} hat dieselbe Einheit wie die Selbstdiffusionskoeffizienten cm^2/sec , die Flüsse werden gemessen in $\text{mVal}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ und die Konzentration wird üblicherweise in mVal/ml adsorbiertes Wasser im Austauscher angegeben.

Durch Kombination der Gleichungen (9) (3) und (4) und Eliminierung des Diffusionspotential ϕ ergibt sich die Flussgleichung:

$$j_A = \frac{D_A^* D_B^* (z_A^2 \bar{c}_A + z_B^2 \bar{c}_B)}{D_A^* z_A^2 \bar{c}_A + D_B^* z_B^2 \bar{c}_B} \text{ grad } \bar{c}_A \quad (11)$$

Der Vergleich von Gl. (11) mit Gl. (12) führt zum Ausdruck für den Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} :

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^* (z_A^2 \bar{c}_A + z_B^2 \bar{c}_B)}{D_A^* z_A^2 \bar{c}_A + D_B^* z_B^2 \bar{c}_B} \quad (12)$$

Beschränkt man sich auf einwertige Ionen d.h. $z_A = z_B = 1$, so ist der Interdiffusionskoeffizient D_{AB} nach Gl. (12) eine Funktion der Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^* und D_B^* der Ionen A und B im Austauscher. Damit gekoppelt ist eine Abhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} vom Konzentrationsverhältnis $\bar{c}_A/\bar{c}_B$ (83-87). Dies wird deutlich, wenn man extrem kleine Ionenkonzentrationen in Gl. (12) einsetzt: darin geht der Wert von D_{AB} für $\bar{c}_A \ll \bar{c}_B$ gegen den Wert D_A^* und für $\bar{c}_A \gg \bar{c}_B$ gegen den Wert D_B^* (43,155).

Um den Umsatzgrad U in Abhängigkeit von der Zeit t zu erhalten, muss man die aus Gl. (2) und Gl. (10) gebildete nicht lineare Gleichung, angeschrieben für spärliche Symmetrie d.h.

$$\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(D_{AB} r^2 \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial r} \right) \right] \quad (13)$$

mit dem Ausdruck (12) räumlich und zeitlich integrieren. Die numerischen Integrationen mit verschiedenen Beweglichkeitsverhältnissen D_A^*/D_B^* wurden mehrmals von Helfferich-Plesset (87,122) durchgeführt. An Hand dieser Ergebnisse zeigt sich, dass jeweils die schnellere Reaktion mit dem kleinsten Wert $D_{AB} = D_B^*$ beginnt und mit dem grössten Wert $D_{AB} = D_A^*$ endet. Umgekehrt beginnt die langsamere Reaktion mit dem grössten Wert $D_{AB} = D_A^*$ und endet mit dem kleinsten Wert $D_{AB} = D_B^*$ (43). Daher ist jene Reaktion die schnellere, die mit steigender Konzentration $\bar{c}_A$ der A-Ionen im Austauscher vom kleineren Interdiffusionskoeffizient D_{AB} zum grösseren D_{AB} fortschreitet. Umgekehrt verhält es sich für die langsamere Reaktion

die mit abnehmendem $\bar{c}_A$ vom grösserem D_{AB} zum kleineren D_{AB} gerichtet ist. Experimentell wurde dieser Sachverhalt von Lutze und Mieleky (11) für $Ba^{2+}-Br^{2+}$ an Vermiculit bestätigt. Ein Vergleich der von Helfferich-Plesset berechneten Austauschgeschwindigkeiten mit den entsprechenden D_{AB} -Kurven zeigt: der Unterschied zwischen der Geschwindigkeit in Richtung zunehmender $\bar{c}_A$ und in Richtung abnehmender $\bar{c}_A$ ist umso grösser, je stärker D_{AB} von der Ionenkonzentration abhängt: Daraus folgt, dass die Änderung des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} , in Abhängigkeit von der Konzentration $\bar{c}_A$ der A-Ionen im Austauscher, den Geschwindigkeitsunterschied in Richtung zunehmender und abnehmender $\bar{c}_A$ bestimmt. Da die gesamten Informationen über den Austauschprozess bereits im Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} erhalten sind (41), kann daher bei Kenntnis des Verlaufes von D_{AB} die unterschiedliche Geschwindigkeit der Reaktionen in Richtung zu- und abnehmender Konzentrationen der A-Ionen im Austauscher schon ohne Integration der Gl. (13) abgeschätzt werden.

2.1.3. Theorie von Barrer-Rees-Brooke. Barrer u. a. (18,27,41-43,123) fanden für den Ionenaustausch $Ca^{2+}-Sr^{2+}$ an Chabasit nach der obigen Methode von Helfferich mit den in Abhängigkeit von der Konzentration $\bar{c}_A$ der A-Ionen im Austauscher gemessenen Werten D_{Ca}^* und D_{Sr}^* jedoch umgekehrte Geschwindigkeitsverhältnisse für die Reaktionen bei zu- und abnehmender $\bar{c}_A$. Durch das Ersetzen der konstanten Werte der homoionischen Selbstdiffusionskoeffizienten durch die zum Austauschgrad gehörigen Werte wurde der Gültigkeitsbereich der Gl. (11) erweitert. Dennoch brachte die modifizierte Helfferichgleichung keine korrekte Beschreibung. Prinzipiell wird der Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} nicht nur von unterschiedlichen Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt. Sicher bewirken weitere Grössen z. B. die Selektivität (41-43) und der Wassergehalt Änderungen im Verlauf von D_{AB} . Barrer u. a. (18,17) gingen daher zur Beschreibung der Kinetik des Ionenaustausches von den allgemeineren Flussgleichungen der irreversiblen Thermodynamik aus, in denen die genannten Grössen über thermodynamische Beziehungen implizit enthalten sind.

Aufgegliedert in chemische und elektrische Anteile, in Analogie zu den Nernst-Planck Gleichungen (9), ergibt sich für die Ströme der Ionen:

$$j_1 = \bar{c}_1 \left[(L_{11} \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial x} + L_{12} \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial x} + L_{13} \frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial x}) + (L_{11} z_1 + L_{12} z_2) F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (14)$$

$$j_2 = \bar{c}_2 \left[(L_{21} \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial x} + L_{22} \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial x} + L_{23} \frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial x}) + (L_{21} z_1 + L_{22} z_2) F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (14)$$

mit L_{ij} den linearen Transportkoeffizienten, und den elektrochemischen Potentialen $\bar{\mu}_i$, die zerlegt werden in:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^{(0)} + \bar{\mu} (p, T, \bar{c}_1, \bar{c}_2, \bar{a}_W) + z_i F \phi \quad (15)$$

mit $i = 1, 2, 3$,

wobei die Zeichnung 1 für Ionen der Sorte A, 2 für Ionen B und 3 für Wasser als Lösungsmittel steht. Die Diagonalkoeffizienten L_{11} und L_{22} stehen in einfachen Zusammenhang mit den Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^* und D_B^* (s. Gl. (22)).

Aus (10) und (14) erhält man:

$$D_{AB} = \bar{c}_1 \left[(L_{11} \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial \bar{c}_1} + L_{12} \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial \bar{c}_1} + L_{13} \frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial \bar{c}_1}) + (L_{11} z_1 + L_{12} z_2) F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \frac{1}{\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial x}} \quad (16)$$

$$D_{AB} = \bar{c}_2 \left[(L_{22} \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial \bar{c}_2} + L_{21} \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial \bar{c}_2} + L_{23} \frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial \bar{c}_2}) + (L_{22} z_2 + L_{21} z_1) F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \frac{1}{\frac{\partial \bar{c}_2}{\partial x}} \quad (17)$$

Wegen der Stoichiometrie des Austausches ergibt Gl. (3) mit Gl. (17)

$$D_{AB} = -\bar{c}_2 \frac{z_2}{z_1} \left[(L_{22} \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial \bar{c}_2} + L_{21} \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial \bar{c}_1} + L_{23} \frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial \bar{c}_1}) + (z_2 L_{22} + z_1 L_{21}) F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \frac{1}{\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial x}} \quad (18)$$

(16) und (18) ergeben:

$$F \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{1}{\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial x}} = - \left[(z_1 \bar{c}_1 L_{11} + z_2 \bar{c}_2 L_{21}) \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial \bar{c}_1} + (z_1 \bar{c}_1 L_{12} + z_2 \bar{c}_2 L_{22}) \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial \bar{c}_1} + (z_1 \bar{c}_1 L_{13} + z_2 \bar{c}_2 L_{23}) \frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial \bar{c}_1} \right] \frac{1}{z_1 \bar{c}_1 (z_1 L_{11} + z_2 L_{21}) + z_2 \bar{c}_2 (z_2 L_{22} + z_1 L_{21})} \quad (19)$$

(19) in (16) eingesetzt:

$$D_{AB} = (z_1 \bar{c}_1 L_{11}^M - z_2 \bar{c}_2 L_{21}) \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial \bar{c}_1} + (z_1 \bar{c}_1 L_{12}^M - z_2 \bar{c}_2 L_{22}) \frac{\partial \bar{\mu}_2}{\partial \bar{c}_1} + (z_1 \bar{c}_1 L_{13}^M - z_2 \bar{c}_2 L_{23}) \frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial \bar{c}_1} \frac{1}{z_1 \cdot (1 + M)} \quad (20)$$

$$\text{Mit } M = \frac{z_2 \bar{c}_2 (z_2 L_{22} + z_1 L_{21})}{z_1 \bar{c}_1 (z_1 L_{11} + z_2 L_{12})} \quad (21)$$

Die Diagonalglieder L_{11} und L_{22} stehen in folgenden Beziehungen zu den Selbstdiffusionskoeffizienten D_1^* und D_2^* :

$$\begin{aligned} RT L_{11} &= D_1^* \\ RT L_{22} &= D_2^* \end{aligned} \quad (22)$$

Für eine wertige Ionen d.h.:

$$z_1 = z_2 = 1 \text{ und}$$

$$d \bar{\mu}_i = RT d \ln \bar{a}_i \quad (23)$$

erhält man:

$$D_{AB} = \frac{\bar{c}_3 Z' \frac{\partial \ln \bar{a}_1}{\partial \ln \bar{c}_1} + \bar{c}_1 Z'' \frac{\partial \ln \bar{a}_2}{\partial \ln \bar{c}_2} + \bar{c}_2 RT Z''' \frac{\partial \ln \bar{a}_W}{\partial \ln \bar{c}_1}}{\bar{c}_2 (D_2^* + RT L_{21}) + \bar{c}_1 (D_1^* + RT L_{12})} \quad (24)$$

$$\text{mit: } Z' = D_1^* (D_2^* + RT L_{21}) - RT L_{21} (D_1^* + RT L_{12})$$

$$Z'' = D_2^* (D_1^* + RT L_{12}) - RT L_{12} (D_2^* + RT L_{21})$$

$$Z''' = L_{13} (D_2^* + RT L_{21}) - L_{23} (D_1^* + RT L_{12})$$

die exakt gültige Gleichung für D_{AB} , anstelle des Ausdruckes (12), dem vereinfachte Vorstellungen zugrunde liegen. Gl. (24) wurde von Barrer und Rees (27) mit der Annahme $L_{12} = L_{13} = L_{21} = L_{23} = 0$ zur Beschreibung

der Kinetik des Ionenaustausches $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ an Chabasit verwendet. Der Chabasit wurde dabei von der reinen Ca-Form in die reine Sr-Form und zurück umbeladen. Es zeigte sich, dass die Gl. (24) die unterschiedliche Geschwindigkeit für die Reaktionen zunehmender und abnehmender Ionenkonzentrationen $\bar{c}_A$ richtig vorhersagte. Bei Gl. (24) ist zu bedenken, dass die meisten in ihr vorkommenden Größen während einer Gesamtumbeladung nicht konstant sind, sondern im allgemein sich laufend ändern.

2.2. Kinetik bei differentiell kleinen Umbeladungen.

Prinzipiell gelten bei differentiell kleinen Umbeladungen einfachere - bei Traceraustausch gleiche Geschwindigkeit für Hin- und Rückreaktion (136) Zeitgesetze, da die Ionenbeweglichkeiten, die Grösse der Selektivitäts- und Aktivitätskoeffizienten, der Wassergehalt und die Wasseraktivität sich in diesem Fall nur relativ wenig ändern werden. Der Ansatz von Barrer, Rees, Brooke Gl. (24) gilt ohnehin nur für differentielle Umbeladungen, da die Gl. (14) der irreversiblen Thermodynamik zunächst nur in der Nähe des Gleichgewichts Gültigkeit besitzen. Wie allgemein von Helfferich gezeigt (Seite 7) verläuft bei nicht konstantem Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} der Ionenaustausch in der Richtung schneller, in der D_{AB} mit dem Molenbruch $\bar{y}_A$ anwächst und langsamer, wenn D_{AB} mit $\bar{y}_A$ abnimmt. (S. Definition des Molenbruches nach den Gln. (25) und (26)). Der Unterschied zwischen den Reaktionen in Richtung zunehmenden und abnehmenden Molenbruches $\bar{y}_A$ über einen bestimmten Austauschbereich rührt also daher, dass einmal während der Reaktion D_{AB} zunimmt und einmal abnimmt.

Entscheidend für die unterschiedliche Geschwindigkeit beider Reaktionsrichtungen auch bei differentiell kleinen Umbeladungen ist also die Kenntnis des Verlaufes von D_{AB} als Funktion des Molenbruches der Ionen im Austauscher.

Aus diesem Grunde wollen wir im folgenden an Hand von Gl. (24) diskutieren, in welcher Weise die dort auftretenden Parameter wie die Selbstdiffusionskoeffizienten, die Aktivitäten der Ionen im Austauscher und die Wasseraktivität den Interdiffusionskoeffizienten und damit die Geschwindigkeit beider Reaktionsrichtungen beeinflussen. Da man aus Gl. (24) nicht ohne weiters ersieht, in welcher Weise die einzelnen Terme den Interdiffusionskoeffizienten verändern, seien hier zunächst die einfachen Grenzfälle diskutiert, bei denen jeweils nur entweder die Selbstdiffusionskoeffizienten oder die Ionenaktivität oder Wasseraktivität berücksichtigt werden.

Im Anschluss daran werden wir dann, soweit als möglich, Modellfälle untersuchen, bei denen sich die einzelnen Einflüsse überlagern. Wie später, auf S72 gezeigt wird, erhält man die in Gl. 24 aufgetretenen Ionenaktivitäten aus dem experimentell leicht zugänglichen, korrigierten Selektivitätskoeffizienten $S_{B, \text{corr}}^A$ des Ionenaustausches A gegen B. Da die Grösse, die die Bevorzugung des Austauschers für das Ion A gegenüber dem Ion B angibt, eine anschaulichere Bedeutung hat, sei sie im folgendem für die Diskussion von Gl. (24) an Stelle der Ionenaktivität benutzt.

Um die Besprechung der einzelnen Grenzfälle sowie ihre Überlagerung möglichst übersichtlich zu gestalten wurde folgendes Schema aufgestellt.

Schema:

- a) 1) $L_{ij} = 0$; $i, j = 1, 2, 3$; $i \neq j$.
- 2) $L_{12} = L_{21} = 0$; $L_{13} = \text{const.}$; $L_{23} = \text{const.} \neq 0$.
- 3) $L_{ij} \neq 0$; $i, j = 1, 2, 3$; $i \neq j$.
- b) 1) $\log S_{B, \text{corr}}^A = \text{const.}$
- 2) $\log S_{B, \text{corr}}^A = -e \bar{\gamma}_A + d$.
- 3) $\log S_{B, \text{corr}}^A = +e \bar{\gamma}_A + d$.
- 4) $\log S_{B, \text{corr}}^A = -e (g - \bar{\gamma}_A)^2 + d$.
- 5) $\log S_{B, \text{corr}}^A = +e (g - \bar{\gamma}_A)^2 + d$.
- c) 1) $D_A^*, D_B^* = \text{const.}$; $D_A^* = D_B^*$.
- 2) $D_A^* = \text{const.}$; $D_B^* = \text{const.}$; $D_A^* \neq D_B^*$; $D_B^* = a D_A^*$.
- 3) $D_A^* = a \bar{\gamma}_A + b$; $D_B^* = a' \bar{\gamma}_B + b'$.
- 4) $D_A^* = a \bar{\gamma}_A^2 + b$; $D_B^* = a' \bar{\gamma}_B^2 + b'$.

In diesem Schema wurde in Anlehnung an die später beschriebenen Experimente an Stelle einer Konzentrationsskala die häufige benutzte Molenbruchskala (7,18,27,69,42,78) verwendet. Die Molenbrüche sind hierbei wie folgt definiert, angeschrieben für die Austauscherphase:

$$\bar{\gamma}_1 = \frac{z_1 \bar{c}_1}{z_1 \bar{c}_1 + z_2 \bar{c}_2} \quad (25)$$

$$\bar{\gamma}_2 = \frac{z_2 \bar{c}_2}{z_1 \bar{c}_1 + z_2 \bar{c}_2}$$

mit $\bar{c}_i$ den Konzentrationen und z_i den Wertigkeiten der Ionen $i = 1, 2$ bzw. A, B. Für die Lösungsphase gelten dieselben Ausdrücke, wobei die Querstriche weggelassen werden. Aus den Definitionsgleichungen der Molenbrüche folgen unmittelbar die einfachen Beziehungen:

$$\bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2 = 1 \quad \text{und} \quad \gamma_1 + \gamma_2 = 1. \quad (26)$$

Jeder Fall a b c entspricht dabei den Bedingungen der unter den entsprechenden Buchstaben genannten Ziffern. So bedeutet z.B. der Fall $a_1 b_2 c_1$ in der Diskussion der Gl. (24):

Alle $L_{ij} = 0$, für $i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3$.

und $D_A^* = D_B^* = \text{const.}$

$\log S_{B, \text{corr}}^A = -e \bar{\gamma}_A + d$ mit $e = \text{const.}$ und $d = \text{beliebig const.}$

Die verschiedenen Fälle werden im folgenden einzeln diskutiert mit besonderem Interesse für das Auftreten unterschiedlicher Geschwindigkeiten der Reaktionen in den beiden Richtungen zunehmender und abnehmender $\bar{\gamma}_A$ der A-Ionen im Austauscher.

2.2.1 Einfluss der Selbstdiffusionskoeffizienten auf die Kinetik d.h. Fälle der Form $a_1 b_1 c_1$, für $c = 1, 2, 3, 4$.

Nach dem Schema S. (11) bedeutet dies:

Alle $L_{ij} = 0$, für $i \neq j$; mit $i, j = 1, 2, 3$.

und $S_{B, \text{corr}}^A = \text{const.}$

Aufgrund dieser Bedingung folgt aus Gl. (24) die für sämtliche Fälle der Form $a_1 b_1 c_1$ gültige Gl. (12) für den Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} :

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^* (z_A^2 \bar{c}_A + z_B^2 \bar{c}_B)}{D_A^* z_A^2 \bar{c}_A + D_B^* z_B^2 \bar{c}_B} \quad (12)$$

Fall : $a_1 b_1 c_1 \cdot D_A^* = D_B^* = \text{const.}$

Nach Gl. (12) ergibt sich : $D_{AB} = D_A^* = \text{const.}$ Die Reaktionen in Richtung zunehmender und abnehmender $\bar{y}_A$ verlaufen daher gleich schnell. Diese Annahme dürfte wohl nur bei einem Isotopenaustausch zutreffen.

Fall : $a_1 b_1 c_2 \cdot D_A^* \neq D_B^* ; D_A^*, D_B^* = \text{const.} \quad (87,122)$

$$D_A^* / D_B^* = 1 / 5.$$

Für D_{AB} folgt aus Gl. (12) :

$$D_{AB} = \frac{1}{1 - (4/5) \bar{y}_A} \quad (27)$$

wobei die Einheit von D_{AB} gleich der von D_A^* und D_B^* ist.

Nach Gl. (26) folgt damit für D_{AB} das in Abb.1 gezeigte Verhalten. Der Interdiffusionskoeffizient D_{AB} nimmt von 1 bei $\bar{y}_A = 0$ stetig bis zum Wert 5 zu bei $\bar{y}_A = 1$. Nach dem auf S.8 Gesagten bedeutet dies: die Austauschgeschwindigkeit in Richtung zunehmenden $\bar{y}_A$ ist stets grösser als jene mit abnehmenden $\bar{y}_A$.

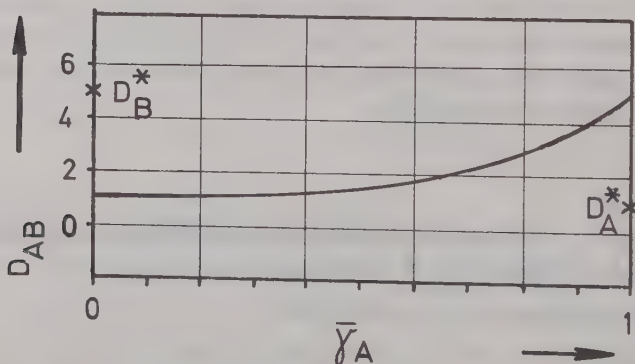


Abb.1: Abhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} vom Molenbruch $\bar{y}_A$ der A-Ionen im Austauscher nach Gl.(12) für den Fall $a_1 b_1 c_2$ d.h. $D_A^* / D_B^* = 1/5$. D_{AB} in Einheiten von D_A^* bzw. D_B^* .

Fall: $a_1 b_1 c_3$.

Bedingungen: $D_A^* = a \bar{\gamma}_A + b$.

$$D_B^* = a' \bar{\gamma}_B + b' = -a' \bar{\gamma}_A + (a' + b').$$

wobei die Einheiten von a, b, a' und b' gleich den von D_A^* , D_B^* und D_{AB} sind. Für D_{AB} folgt aus Gl. (12):

$$D_{AB} = \frac{a a' \bar{\gamma}_A^2 + (ab' + aa' - a'b) \bar{\gamma}_A + bb' + a'b}{(a + a') \bar{\gamma}_A^2 + (b - b' - 2a') \bar{\gamma}_A + a' + b'} \quad (28)$$

Nach Einsetzen der Werte für $a, b = 1$; $a' = 8,5$ und $b' = 1,5$ in Gl. (28) folgt damit für D_{AB} das in Abb. 2b gezeigte Verhalten. Wie man sieht tritt dabei ein Maximum für den Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} bei $\bar{\gamma}_A = 0,7$ auf. Der Anfangswert von D_{AB} für $\bar{\gamma}_A = 0$ liegt an der Stelle des vom Molenbruch unabhängigen Anteils in D_A^* bei b . Den Endwert von D_{AB} für $\bar{\gamma}_A = 1$ kennzeichnet der entsprechende konstante Anteil von D_A^* nämlich b . Nachdem auf Seite 8 Gesagtes bedeutet dies: die Geschwindigkeit für die Reaktion in Richtung ansteigenden $\bar{\gamma}_A$ ist im Bereich $0 < \bar{\gamma}_A < 0,7$ immer grösser als die mit abnehmenden $\bar{\gamma}_A$. Im Bereich $0,7 < \bar{\gamma}_A < 1$ drehen sich die Geschwindigkeitsverhältnisse um. An der Stelle des Maximums von D_{AB} sind die Reaktionen beider Richtungen gleich schnell.

Allgemein gilt:

Sind alle D_A^* grösser als D_B^* , so existiert kein extremalen D_{AB} im Innern des Intervalles $0 < \bar{\gamma}_A < 1$. (S. Fall $a_1 b_1 c_2$).

Besitzen D_A^* und D_B^* am Rand d.h. $\bar{\gamma}_A = 0$ bzw. 1 einen gemeinsamen Wert, so liegt ein Maximum des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} mit der Steigung null an den Stellen $\bar{\gamma}_A = 0$ bzw. 1 vor.

Schneiden sich die beiden Geraden für D_A^* und D_B^* innerhalb des Bereiches $0 < \bar{\gamma}_A < 1$, so tritt ein Maximum des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB}

auch innerhalb des Bereiches $0 < \bar{\gamma}_A < 1$ auf.

Siehe Abb. 2a + 2b.

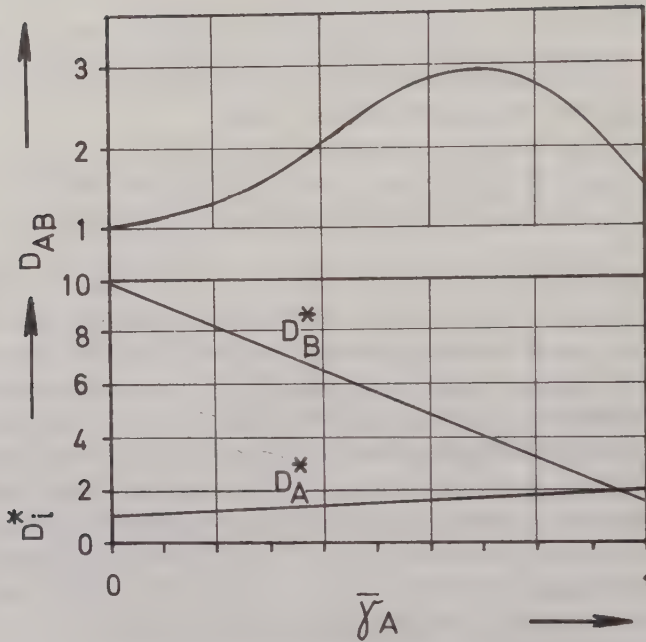


Abb.2a: Abhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten D_1^* der Ionen $i = A, B$ vom Molenbruch $\bar{\gamma}_A$ der A-Ionen im Austauscher für den Fall $a_1 b_1 c_3$ d.h.: $D_A^* = \bar{\gamma}_A + 1$; $D_B^* = 8,5 \bar{\gamma}_B + 1,5$.

Abb.2b: Der Verlauf des zugehörigen Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} als Funktion von $\bar{\gamma}_A$ nach Gl. (12) aufgrund der obigen Beziehungen. Die Einheiten von D_{AB} sind gleich denen von D_A^* und D_B^* .

Fall $a_1 b_1 c_4$.

Bedingungen: $D_A^* = a \bar{\gamma}_A^2 + b$.

$$D_B^* = a' \bar{\gamma}_B^2 + b'.$$

(18)

wobei die Einheiten von a, b, a' und b' gleichen denen von D_A^*, D_B^* und D_{AB} sind. Für D_{AB} folgt aus Gl. (12):

$$D_{AB} = \frac{aa' \bar{y}_A^4 - 2aa' \bar{y}_A^3 + (aa' + ab' + a'b) \bar{y}_A^2 - 2a'b \bar{y}_A + a'b + bb'}{(a - a') \bar{y}_A^3 + 3a' \bar{y}_A^2 + (b - b' - 3a') \bar{y}_A + a' + b'} \quad (29)$$

Nach Einsetzen der Werte für $a, b = 1$; $a' = 16$ und $b' = 1,5$ in Gl. (28) folgt damit für D_{AB} das in Abb. 3b gezeigte Verhalten, bei dem der Interdiffusionskoeffizient D_{AB} ein Maximum bei $\bar{y}_A = 0,65$ durchläuft. Nach dem auf S. 8 Gesagten bedeutet dies: dass die Geschwindigkeitsverhältnisse ähnlich dem Fall $a_1 b_1 c_3$ vorliegen. Danach ist im Bereich $1 < \bar{y}_A < 0,65$ die Reaktion in Richtung zunehmendem $\bar{y}_A$ schneller als nach zunehmendem $\bar{y}_A$. Im Bereich von $0,65 < \bar{y}_A < 1$ ist es umgekehrt. Am Maximum bei $\bar{y}_A = 0,65$ sind beide Geschwindigkeiten gleich gross. Aussagen bezüglich eines Maximums des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} gelten für diesen Fall $a_1 b_1 c_4$ analog zu Fall $a_1 b_1 c_3$.

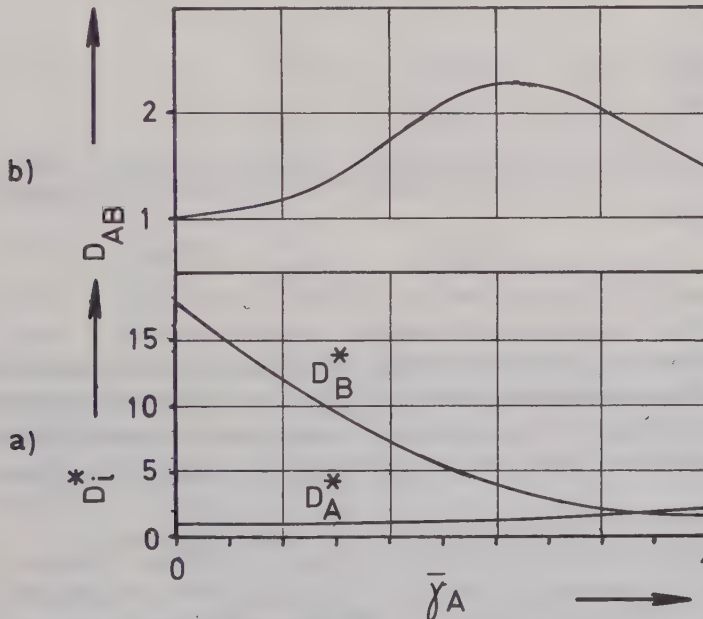


Abb. 3a: Abhängigkeit der Selbstkoeffizienten D_i^* der Ionen $i = A, B$ vom Molenbruch $\bar{y}_A$ der A-Ionen im Austauscher für den Fall $a_1 b_1 c_4$ d.h.: $D_A^* = \bar{y}_A^2 + 1$ und $D_B^* = 16(1 - \bar{y}_A)^2 + 1,5$.
Abb. 3b: Der Verlauf des zugehörigen Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (29) aufgrund der obigen Beziehungen. Die Einheiten von D_{AB} sind gleich denen von D_A^* und D_B^* .

2.2.2. Einfluss der Selektivität bzw. der Ionenaktivität auf die Kinetik d.h. Fälle der Form $a_1 b_k c_1$, für $k = 1, 2, 3, 4, 5$.

Nach dem Schema Seite 12 lauten die Bedingungen:

Alle $L_{ij} = 0$, für $i \neq j$; mit $i, j = 1, 2, 3$.

und $D_A^* = D_B^* = \text{const.}$

Damit ergibt sich aus Gl. (24) für diesen Fall-Typus zunächst der Interdiffusionskoeffizient D_{AB} zu:

$$D_{AB} = D_A^* \left(\bar{\gamma}_A \frac{d \log \bar{a}_B}{d \log \bar{\gamma}_A} + \bar{\gamma}_B \cdot \frac{d \log \bar{a}_A}{d \log \bar{\gamma}_A} \right) \quad (30)$$

Bei konstanter Kapazität des Ionenaustauschers kann man für die logarithmische Ableitung schreiben (18):

$$\frac{d \log \bar{a}_i}{d \log \bar{\gamma}_i} = 1 + \frac{d \log \bar{f}_i}{d \log \bar{\gamma}_i} \quad (31)$$

mit $\bar{f}_i$ den Aktivitätskoeffizienten im Austauscher. Damit folgt für Gl. (28):

$$D_{AB} = D_A^* \left[\bar{\gamma}_A \left(1 + \frac{d \log \bar{f}_B}{d \log \bar{\gamma}_B} \right) + \bar{\gamma}_B \left(1 + \frac{d \log \bar{f}_A}{d \log \bar{\gamma}_A} \right) \right] \quad (32)$$

In vielen Fällen ergeben die Experimente besonders einfache Darstellungen des Selektivitätskoeffizienten $S_{B, \text{corr}}^A$ als Funktion des Molenbruches $\bar{\gamma}_A$. Durch Integration des experimentell zugänglichen korrigierten Selektivitätskoeffizienten erhält man die Aktivitätskoeffizienten im Austauscher (69,75)

$$\log \bar{f}_A = - (1 - \bar{\gamma}_A) \log S_{B, \text{corr}}^A + \frac{1}{\bar{\gamma}_A} \int \log S_{B, \text{corr}}^A d \bar{\gamma}_A \quad (33)$$

$$\log \bar{f}_B = + \bar{\gamma}_A \log S_{B, \text{corr}}^A - \int \log S_{B, \text{corr}}^A d \bar{\gamma}_A \quad (34)$$

0

Sind die korrigierten Selektivitätskoeffizienten bekannt, so lässt sich der Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} nach den Gl. (32)+(33)+(34) direkt berechnen (75).

Fall a_1, b_2, c_1 :

Betrachten wir zunächst die experimentell häufig gefundene Abhängigkeit von $\log S_{B,corr}^A$ in linearer Funktion von $\bar{\gamma}_A$. d.h.:

$$\log S_{B,corr}^A = e \bar{\gamma}_A + b; \text{ mit } e, b = \text{const.}$$

Einsetzen dieser Bedingung in die Gln. (32) und (33) und Integration in den angegebenen Grenzen ergibt:

$$\log \bar{f}_B = e/2 (1 - \bar{\gamma}_B)^2 \quad (35)$$

$$\log \bar{f}_A = e/2 (\bar{\gamma}_A^2 - 2 \bar{\gamma}_A + 1) \quad (36)$$

Diese Gleichungen erhalten die Konstante b nicht mehr.

Einsetzen der Gln. (35)+(36) in Gl. (32) ergibt:

$$D_{AB} = D_A \bar{\gamma}_B \left(1 + \frac{d e/2 (\bar{\gamma}_A^2 - 2 \bar{\gamma}_A + 1)}{d \log \bar{\gamma}_A} + \bar{\gamma}_A \left(1 + \frac{d e/2 (1 - \bar{\gamma}_B)^2}{d \log \bar{\gamma}_B} \right) \right) \quad (37)$$

Daraus folgt für den Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} schliesslich:

$$D_{AB} = D_A^* (1 - \bar{\gamma}_A^2 - e \bar{\gamma}_A) \quad (38)$$

Mit $e = -0,49$ (Barrers Messwerte an Na-K Chabasit (18)) dargestellt durch die Gerade 1 in Abb.4a errechnet sich ein Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} nach Kurve 1 der Abb.4b. Das Extremum von D_{AB} erhält man aus Gl.(38) nach Differentiation und Nullsetzen der Ableitung zu:

$$D_{AB} = D_A^* e (2 \bar{\gamma}_A - 1) = 0 \quad (39)$$

unabhängig von der Konstanten e bei $\bar{\gamma}_A = 0,5$. Verdoppelt man die Steigung von $\log S_{B,corr}^A = f(\bar{\gamma}_A)$ Kurve 1, in Abb.4a, so erhält man ein stärker ausgeprägtes Maximum.

Nach dem auf S.8 und 11 Gesagten bedeutet dies: die Geschwindigkeit der Reaktion nach zunehmenden $\bar{\gamma}_A$ verläuft im Bereich $0 < \bar{\gamma}_A < 0,5$ schneller als mit abnehmendem $\bar{\gamma}_A$.

Für die zweite Molbruch-Hälfte also von $0,5 < \bar{\gamma}_A < 1$ sind die Geschwindigkeitsverhältnisse umgekehrt.

Fall $a_1 b_3 c_1$: Die Bedingungen sind wie oben im Fall $a_1 b_2 c_1$

jedoch mit positivem Anstieg in $\log S_{B,corr}^A = f(\bar{\gamma}_A)$ dargestellt durch Gerade 2 in Abb. 4a. Dafür ergibt sich in einem analogen Rechengang ein Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} in Kurve 2 der Abb. 4b, wobei D_{AB} hier ein Minimum durchläuft. Dadurch sind die Geschwindigkeitsverhältnisse gegenüber Fall $a_1 b_2 c_1$ vertauscht. In der ersten Hälfte des Molenbruches der Ionen A $0 < \bar{\gamma}_A < 0,5$ ist die Geschwindigkeit der Reaktion nach zunehmendem $\bar{\gamma}_A$ schneller als nach abnehmendem $\bar{\gamma}_A$. In der zweiten Hälfte des Konzentrationsbereiches ist es umgekehrt. Gleiche Austauschgeschwindigkeiten treten ebenfalls bei $\bar{\gamma}_A = 0,5$ auf.

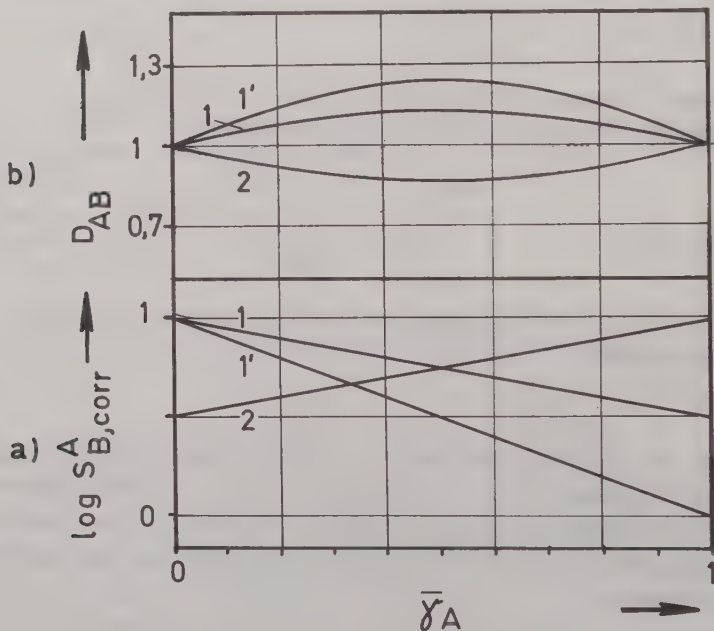


Abb. 4a. Abhängigkeit des korrigierten Selektivitätskoeffizienten $S_{B,corr}^A$ vom Molenbruch $\bar{\gamma}_A$ der A-Ionen im Austauscher für die

Fälle $a_1 b_2 c_1$: $\log S_{B,corr}^A = -0,49 \bar{\gamma}_A + 1$ (Gerade 1).

$a_1 b_2 c_1$: $\log S_{B,corr}^A = -2 \cdot 0,49 \bar{\gamma}_A + 1$ (Gerade 1').

$a_1 b_3 c_1$: $\log S_{B,corr}^A = +0,49 \bar{\gamma}_A + 0,5$ (Gerade 2).

Abb. 4b. Der Verlauf des zugehörigen Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} als Funktion von $\bar{\gamma}_A$ nach Gl. (38) aufgrund der obigen Beziehungen.

D_{AB} ist in Einheiten des Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^* aufgetragen.

Fall $a_1 b_4 c_1$: In verschiedenen Experimenten wird eine nichtlineare Beziehung zwischen $\log S_{B,corr}^A$ und dem Molenbruch gefunden. Daher nehmen wir für die beiden nächsten Fälle als Alternative zu den schon behandelten Fällen $a_1 b_2 c_1$ und $a_1 b_3 c_1$ eine quadratische Abhängigkeit des Logarithmus des korrigierten Selektivitätskoeffizienten $S_{B,corr}^A$ vom Molenbruch $\bar{Y}_A$ an, z.B. (29) für $2Na-Ca^{2+}$ in Typ A d.h.

$$\log S_{B,corr}^A = e (g - \bar{Y}_A)^2 + d \quad (40)$$

Mit e , g und d als Konstanten.

Nach Einsetzen von Gl. (40) in die Gln. (33) und (34) und Integration in den angegebenen Grenzen ergibt sich, wobei die Ausdrücke, welche die Konstante d enthalten, wegfallen:

$$\log \bar{f}_A = e (2/3 \bar{Y}_A^3 - g \bar{Y}_A^2 + 2 g \bar{Y}_A - \bar{Y}_A^2 - g + 1/3) \quad (41)$$

$$\log \bar{f}_B = e (-2/3 \bar{Y}_B^3 + 2 \bar{Y}_B^2 - g \bar{Y}_B^2 - 2 \bar{Y}_B + 2 g \bar{Y}_B - g + 2/3) \quad (42)$$

Durch Einsetzen dieser Gln. (41) und (42) in Gl. (32) und anschließende Umformung errechnet sich der Ausdruck für den Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} :

$$D_{AB} = D_A^* (1 + 2 e \bar{Y}_A^3 - 2 e g \bar{Y}_A^2 - 2 e \bar{Y}_A^2 + e g \bar{Y}_A) \quad (43)$$

Die Extrema liegen an den Nullstellen der nach $\bar{Y}_A$ abgeleiteten Gl. (43) bei:

$$\bar{Y}_A^{1,2} = (g + 1)/3 \pm 1/3 \sqrt{g^2 - g + 1} \quad (44)$$

die nur vom Wert der Konstante g abhängen und nicht von e ! Ein Wendepunkt ergibt sich aus der zweiten Ableitung von Gl. (43) nach $\bar{Y}_A$ bei:

$$\bar{Y}_A = 1/3 (g + 1) \quad (45)$$

Für $e = -4$ und $g = 0,5$ d.h. für eine parabelförmige Abhängigkeit vom $\log S_{B,corr}^A$ als Funktion von $\bar{Y}_A$ mit vertikaler Achse und Scheitel oben ergibt Gl. (43) die zugehörigen Werte für D_{AB} in Masseinheiten von D_A^* (S. Kurve 1 in Abb. 5b) Die Lage des Minimums und des Maximums erhält man aus Gl. (44) bei $\bar{Y}_A = 0,21$ und $0,79$. Der Wendepunkt liegt bei diesen symmetrischen Bedingungen nach Gl. (45) bei $\bar{Y}_A = 0,5$.

Nach dem auf S. 8 und 11 Gesagten bedeutet dies: die Reaktion zunehmender $\bar{y}_A$ verläuft von $0 < \bar{y}_A < 0,21$ und von $0,79 < \bar{y}_A < 1$ langsamer als die Reaktion abnehmender $\bar{y}_A$. Von $0,21 < \bar{y}_A < 0,79$ ist die Reaktion zunehmender $\bar{y}_A$ schneller als die abnehmender $\bar{y}_A$. Am Maximum und Minimum von D_{AB} sind die Austauschergeschwindigkeiten gleich gross. Verschiebt man das Maximum von $\log S_{B,corr}^A$ der Kurve 1 zu kleineren $\bar{y}_A$ Werten d.h. g geht gegen null, so wandert das Minimum gegen $\bar{y}_A = 0$ und das Maximum zu $\bar{y}_A = 0,66$ wobei der Wendepunkt nach $\bar{y}_A = 0,33$ wandert. Alle Werte des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} sind $< D_A^*$. Verschiebt man das Maximum von $\log S_{B,corr}^A$ dagegen zu grösseren Werten d.h. g geht gegen eins, so wandert das Maximum gegen $\bar{y}_A = 1$ und das Minimum nach $\bar{y}_A = 0,33$. Der Wendepunkt verschiebt sich entsprechend nach $\bar{y}_A = 0,66$. Alle Werte des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} sind $> D_A^*$. Ein Minimum von $D_{AB} = D_A^*$ am linken bzw. ein Maximum von $D_{AB} = D_A^*$ am rechten Rand des Umbeladungsbereiches zeigt, dass gleiche Geschwindigkeiten der Reaktionen zu- und abnehmender $\bar{y}_A$ erst durch Spurenaustausch erreicht wird (136).

Im übrigen Bereich liegen die Geschwindigkeitsverhältnisse ausgehend von diesen ausgezeichneten Randwerten der Umbeladung bis zum Maximum bzw. Minimum von D_{AB} und von diesen zu den anderen Randwerten ähnlich dem obigen diskutierten Fall $a_1 b_4 c_1$ vor.

Fall $a_1 b_5 c_1$

Für $e = +4$ und $g = 0,5$ d.h. für eine parabelförmige Abhängigkeit von $\log S_{B,corr}^A$ als Funktion von $\bar{y}_A$ mit vertikaler Achse und Scheitel unten in Abb. 5 Kurve 2 ergibt Gl. (43) einen Verlauf der in Kurve 2 gezeigt ist. Ähnlich dem Fall $a_1 b_4 c_1$ kann die Kurve des Selektivitätskoeffizienten an der vertikalen Achse beliebig verschoben sein. Gegenüber dem Fall $a_1 b_4 c_1$ ergeben sich für die entsprechenden Werte für a im wesentlichen D_{AB} Werte, die an der D_A^* -Achse gespiegelt sind. Dadurch sind im Fall $a_1 b_5 c_1$ die Geschwindigkeitsverhältnisse gegenüber $a_1 b_4 c_1$ vertauscht.

S. Abb. 5a und 5b.

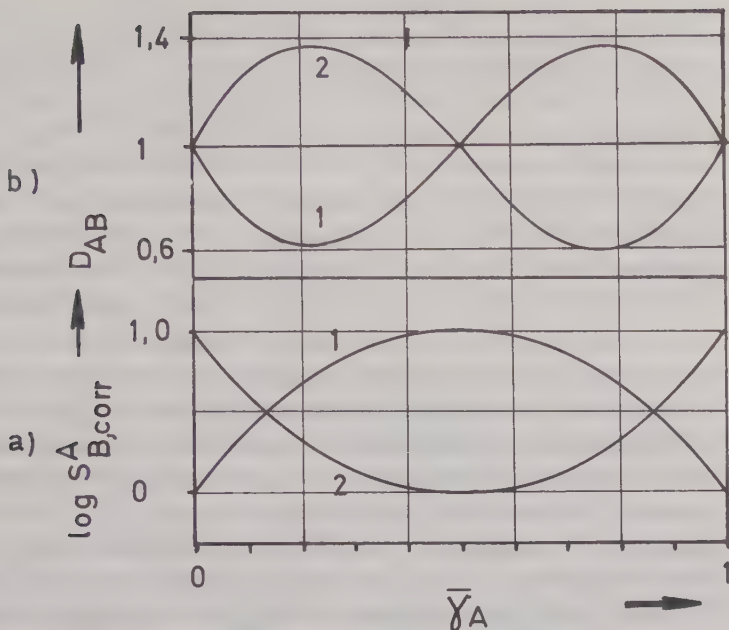


Abb.5a. Abhängigkeit des korrigierten Selektivitätskoeffizienten $S_{B,corr}^A$ vom Molenbruch $\bar{y}_A$ der A-Ionen im Austauscher für die

Fälle:

$a_1 b_4 c_1$: $\log S_{B,corr}^A = -4 (0,5 - \bar{y}_A)^2 + 1$ (Kurve 1).

$a_1 b_5 c_1$: $\log S_{B,corr}^A = +4 (0,5 - \bar{y}_A)^2$ (Kurve 2)

Abb.5b. Der Verlauf des zugehörigen Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl.(43) aufgrund der obigen Beziehungen. D_{AB} ist in Einheiten des Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^* aufgetragen.

2.2.3. Einfluss des Wassertransportes auf die Kinetik

Ändert sich beim Ionenaustausch in einem differentiell kleinen Intervall der Wassergehalt, so wird die Austauschgeschwindigkeit durch den resultierenden Wasserstrom verändert. Die Ursache der Einflussnahme liegt in der Reibungswechselwirkung der interdiffundierenden Ionen mit dem Lösungsmittel. Dieser zum Ausgleich der Differenz der chemischen Potentiale des Wassers im Austauscher und in der Lösung einsetzende osmotische Wassertransport wirkt mit ungleichen Reibungskräften auf die entgegengesetzt diffundierenden Ionen ein. Dadurch tritt bezüglich ansteigender und abfallender Ionenkonzentration ein diskriminierendes Moment auf, für das die Bezeichnung "osmotischer Sprung" geprägt wurde.

Dieser wurde formell mit einem konstanten Interdiffusionskoeffizienten für die Reaktion in Richtung der Wasserfreisetzung und einem entsprechend verschiedenen Interdiffusionskoeffizienten für die Reaktion in Richtung der Wassersorption beschrieben. Die Annahme zweier unterschiedlicher Werte von D_{AB} für die Reaktionen zu- und abnehmender $\bar{y}_A$ ist aber nicht notwendig, da bereits ein Interdiffusionskoeffizient, der nicht konstant, sondern von $\bar{y}_A$ abhängig, ist eine unterschiedliche Geschwindigkeit für beide Reaktionen (s.S. 8). Dies wird aus Gl.(24) ersichtlich, wenn man den Folgenden Fall $a_2 b_1 c_1$ zu Grunde legt, D_{AB} nur unter Beachtung der Wasseraktivitätsterme berechnet.

Fall $a_2 b_1 c_1$.

Die Bedingungen hierzu sind:

$$L_{12} = L_{21} = 0 \text{ und } L_{13} \neq 0, L_{23} \neq 0.$$

$$\log S_{B, \text{corr}}^A = \text{const. und } D_A^* = D_B^* = \text{const.}$$

Damit ergibt sich aus Gl.(24):

$$D_{AB} = D_A^* \cdot 1 + \bar{y}_B \cdot RT (L_{A3} - L_{B3}) \frac{\partial \ln \bar{a}_W}{\partial \ln \bar{y}_B} \quad (46)$$

Bezüglich der Transportkoeffizienten L_{A3} und L_{B3} sind bisher noch keine Messungen durchgeführt worden, da bisher noch keine Methode für deren Bestimmung bekannt ist.

Mit Hilfe des Formalismus der irreversiblen Thermodynamik lässt sich zeigen, dass ein Verschwinden des Wasserstroms $j_{H_2O} = 0$ in einen Bereich nicht mit der Bedingung $L_{A3} = L_{B3}$ verknüpft ist, und damit den zweiten Term der Gl.(46) zum Verschwinden bringt.

Unter der Annahme das die Wasseraktivität im Austauscher $\bar{a}_W$ gleich jener in der Lösung $(a_A)_L$ ist - d.h. bei Vernachlässigung des Produktes von Wasserdruck $\bar{\pi}_W$ und Volumen $\bar{V}_W$ des Wassers im Austauscher in der aus Gl.(5) gewonnenen Gleichung:

$$\bar{a}_W + \bar{\pi}_W \bar{V}_W = (a_W)_L \quad (47)$$

gelingt es Aussagen über den Faktor $F = \bar{\gamma}_i \partial \log \bar{a}_W / \partial \log \bar{\gamma}_i$ mit $i \neq j$ und $i, j = A, B$ zu machen. Dieses Vorgehen ist vor allem dann legal, wenn der Wert von $\bar{\pi}_W \bar{V}_W$ konstant und klein ist. Die Darstellung des Faktors $F = \bar{\gamma}_{Na} \partial \log \bar{a}_W / \partial \log \bar{\gamma}_K$ soll am Beispiel der 1 N (NaCl-KCl) Mischlösung ausgeführt werden.

Aufgrund der von Robinson (129) angegebenen Gleichung für die Wasseraktivität (s. Kurve 1 in Abb. 6a) ergibt sich nach Einsetzen der Zahlenwerte für die Parameter und nach logarithmischer Differentiation der Ausdruck F, der in Kurve 1 der Abb. 6b graphisch dargestellt ist:

$$F = \gamma_{Na} (0,000036 \gamma_K^3 - 0,00054 \gamma_K^2 + 0,027 \gamma_K) \log a_{W(NaCl)} \quad (48)$$

mit $a_{W(NaCl)} =$ die Wasseraktivität der reinen 1 N NaCl Lösung nach (131).

Die Werte F der Gl. (48) als D_{AB} Beiträge betrachtet, verursachen nach dem auf S. 8 Gesagten von $0 < \bar{\gamma}_A < 0,45$ eine schnellere Geschwindigkeit für die Reaktion nach ansteigenden $\bar{\gamma}_A$ und eine langsamere für die abnehmende $\bar{\gamma}_A$. Von $0,45 < \bar{\gamma}_A < 1$ ist es umgekehrt.

Bei linearer Abhängigkeit der Wasseraktivität vom Molenbruch Gerade 2 in Abb. 6a ergibt sich Kurve 2 in Abb. 6b mit ähnlichen Verhältnisse für die Austauschgeschwindigkeiten wie Kurve 1. Gleiche Geschwindigkeiten findet man an der Stelle $\bar{\gamma}_A = 0,5$ etwas gegenüber Kurve 1 verschoben.

$$\frac{\partial \log \bar{a}_W}{\partial \log \bar{\gamma}_A} = \text{const. nach Gerade 3 nach Abb. 6b hat einen Faktor zur Folge,}$$

der in linearer Abhängigkeit zu $\bar{\gamma}_A$ steht und das Verhältnis der Geschwindigkeiten über den gesamten Bereich konstant lässt.

S. Abb. 6a und 6b.

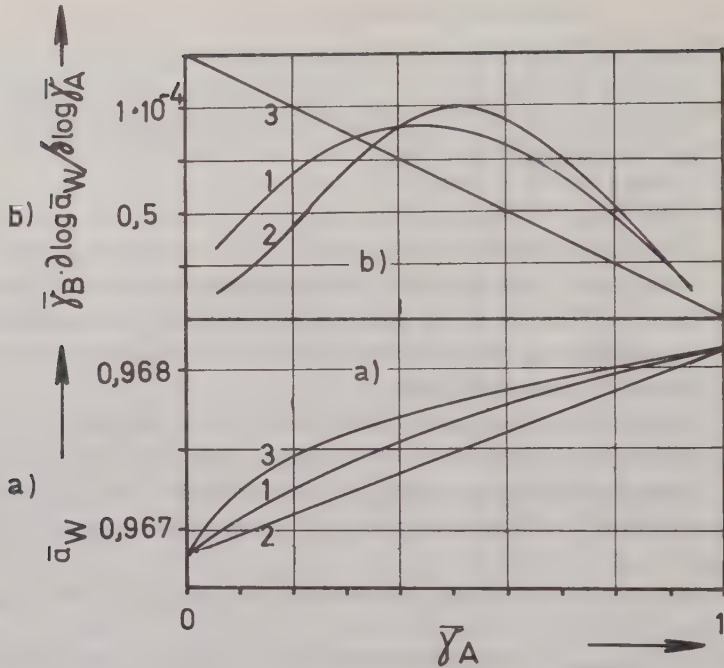


Abb.6a Abhängigkeit der Wasseraktivität $\bar{a}_W$ im Austauscher vom Molenbruch $\bar{\gamma}_A$ der A-Ionen im Austauscher. Kurve 1: Werte der Gl. (48) Kurve 2: $\bar{a}_W$ als lineare Funktion von $\bar{\gamma}_A$; Kurve 3: $\bar{a}_W$ als logarithmische Funktion von $\bar{\gamma}_A$.

Abb.6b. Der Verlauf des Faktors $\bar{\gamma}_B \cdot \partial \log \bar{a}_W / \partial \log \bar{\gamma}_A$ gegen $\bar{\gamma}_A$ aufgrund der entsprechenden Wasseraktivitäten in Abb.6a.

2.2.4. Überlagerung von Beweglichkeit und Selektivität

Verschiedene Ionenbeweglichkeiten werden auch im differentiell kleinen Intervall im allgemeinen überlagert von einer konzentrationsabhängigen Selektivität.

In welcher Weise die Überlagerung wirksam ist, sollen die Kombinationen der Grenzfälle unter 2.2.3 und 2.2.2 zeigen. Die vorangestellte Bezeichnung a_1 bedeutet, dass alle Kreuzkoeffizienten L_{ik} null sind, mit $i \neq j$ und $i, j = 1, 2, 3$ d.h. auch kein Wassertransport da $L_{13} = L_{23} = 0$ ist. Damit ergibt sich Gl. (24) für sämtliche Fälle des Typs $a_1 b_k c_l$ mit $k = 1, 2, 3, 4, 5$ und $l = 1, 2, 3, 4$ die Grundgleichung:

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^*}{\bar{\gamma}_A D_A^* + \bar{\gamma}_B D_B^*} \left[\bar{\gamma}_B \left(1 + \frac{\partial \log \bar{\gamma}_A}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right) + \bar{\gamma}_A \left(1 + \frac{\partial \log \bar{\gamma}_B}{\partial \log \bar{\gamma}_B} \right) \right] \quad (49)$$

Fall $a_1 b_2 c_2$

Bedingungen: $\log S_{B, \text{corr}}^A = e \bar{\gamma}_A + d$

$$D_A^* \text{ , } D_B^* = \text{const. } D_A^* \neq D_B^* ;$$

Mit diesen Bedingungen, die einzeln im wesentlichen den Fall $a_1 b_1 c_2$ und den Fall $a_1 b_2 c_1$ darstellen, ergibt sich als Überlagerung dieser Fälle die Gleichung für den Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} :

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^*}{\bar{\gamma}_A D_A^* + \bar{\gamma}_B D_B^*} \left[\bar{\gamma}_B \left(1 + \frac{\partial e/2(\bar{\gamma}_A^2 - 2\bar{\gamma}_A + 1)}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right) + \bar{\gamma}_A \left(1 + \frac{\partial e/2(1 - \bar{\gamma}_B)^2}{\partial \log \bar{\gamma}_B} \right) \right] \quad (50)$$

Nach Einsetzen der in den Grenzfällen genannten Werte für $e = -0,49$ und $D_A^*/D_B^* = 1/5$ in Gl. (50) erhält man einen in Abb. 7 gezeichneten Verlauf für D_{AB} .

Der Einfluss der nur wenig ausgeprägten Selektivität linearisiert den Verlauf von D_{AB} in Abhängigkeit von $\bar{\gamma}_A$ Abb. 7 gegenüber den grossen Unterschieden (5 fach) der Ionen in ihrer Beweglichkeit. Die Austauschgeschwindigkeit ist in Richtung nach grösserem $\bar{\gamma}_A$ stets grösser als in Richtung nach kleinerem $\bar{\gamma}_A$.

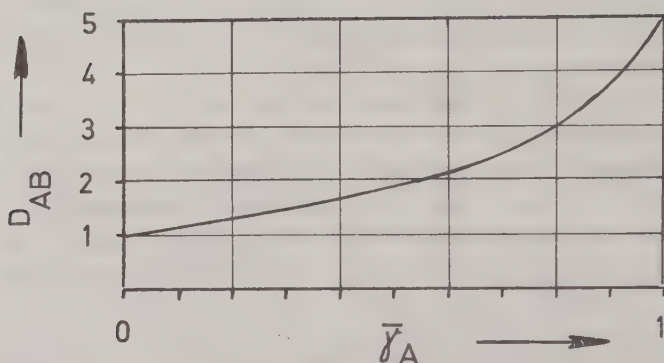


Abb. 7 Der Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_2 c_2$ als Funktion von $\bar{\gamma}_A$ nach Gl. (50) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_2 c_2$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_2 c_1$ und $a_1 b_1 c_2$ dar.

Fall $a_1 b_2 c_3$.

Bedingungen: $\log S_{B,corr}^A = -e \bar{\gamma}_A + d$

$$D_A^* = a \bar{\gamma}_A + b; \quad D_B^* = a' \bar{\gamma}_B + b'$$

Diese Bedingungen kombiniert stellen eine Überlagerung der Fälle $a_1 b_2 c_1$ und $a_1 b_1 c_3$ dar. Nach Einsetzen der Werte für $e = 0,49$; $a, b = 1$; $a' = 8,5$ und $b' = 1,5$ in Gl. (50) ergibt sich der in Abb. 8 gezeichnete Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} . Die Einflüsse der Beweglichkeit und der Selektivität auf D_{AB} laufen synergisch. Gleiche Geschwindigkeiten sind bei $\bar{\gamma}_A = 0,7$ für die Reaktion nach anwachsenden $\bar{\gamma}_A$ und deren Umkehrung festzustellen. Im Bereich von $0 < \bar{\gamma}_A < 0,7$ ist mit schnellerem Austausch in Richtung grösseren $\bar{\gamma}_A$ zu rechnen, während von $0,7 < \bar{\gamma}_A < 1$ die Reaktionen mit abnehmenden $\bar{\gamma}_A$ schneller sind.

S. Abb. 8

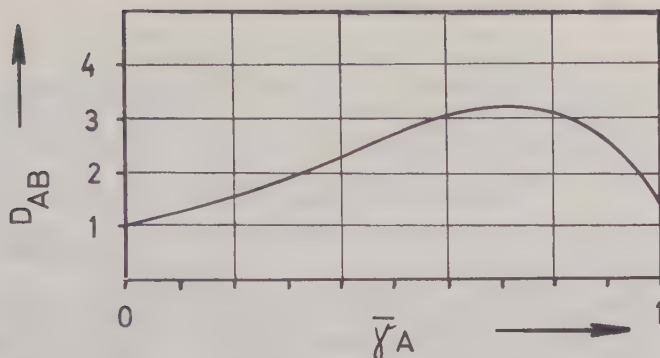


Abb. 8 Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_2 c_3$ als Funktion von $\bar{\gamma}_A$ nach Gl. (50) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_2 c_3$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_2 c_1$ und $a_1 b_1 c_3$ dar.

Fall $a_1 b_2 c_4$.

Bedingungen: $\log S_{B, \text{corr}}^A = -e \bar{\gamma}_A + d$

$$D_A^* = a \bar{\gamma}_A^2 + b ; D_B^* = a' \bar{\gamma}_B^2 + b' .$$

wobei e und d Zahlen sind und die Einheiten von a, b, a', b' gleich den von D_A^* , D_B^* und D_{AB} sind.

Diese Bedingungen stellen eine Überlagerung der Grenzfälle $a_1 b_2 c_1$ und $a_1 b_1 c_4$ dar. Aus Gl. (50) errechnet sich nach Einsetzen der Werte für $e = 0,49$; $a, b = 1$; $a' = 16$ und $b' = 1,5$ der in Abb. 9 dargestellte Verlauf für den Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} . Die Verhältnisse der Austauschgeschwindigkeit liegen ähnlich wie in Fall $a_1 b_2 c_3$, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt.

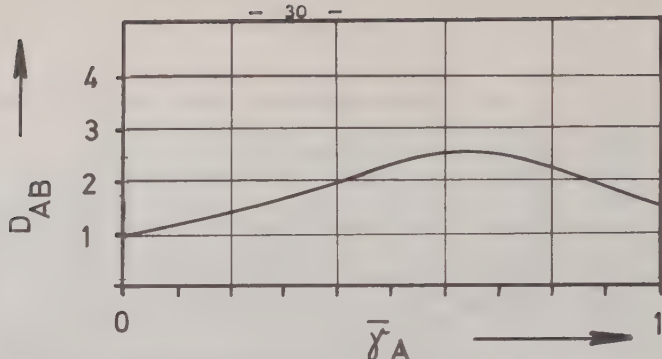


Abb.9 Verlauf der Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_2 c_4$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (50) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $c_1 b_2 c_4$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_2 c_1$

Fall $a_1 b_3 c_2$.

Bedingungen:

$$\log S_{B, \text{corr}}^A + e \bar{y}_A + d$$

$$D_A^* \neq D_B^* ; D_A^*, D_B^* = \text{const.}$$

mit e und d als Zahlenwerte und D_A^* und D_B^* die Einheiten von D_{AB} haben. Die Bedingungen dieses Falles stellen eine Überlagerung der Grenzfälle $a_1 b_3 c_1$ und $a_1 b_1 c_2$ dar. Nach Einsetzen der Werte für $e = 0,49$ und $D_A^*/D_B^* = 1/5$ in Gl. (50) ermittelt sich für D_{AB} eine Kurve der Gestalt von Abb.10. Hierin kann die Selektivität kaum einen Einfluss gegenüber der Beweglichkeit aufweisen. Die Geschwindigkeitsverhältnisse liegen daher analog dem Grenzfall $a_1 b_1 c_2$ vor (Helfferich).

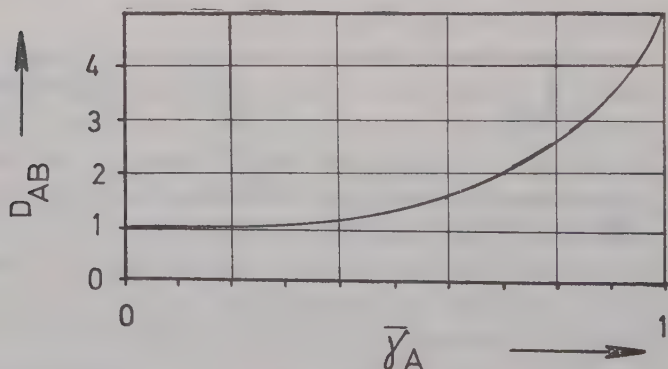


Abb.10. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_3 c_2$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (50) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_3 c_2$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_3 c_1$ und $c_1 b_1 c_2$ dar.

Fall $a_1 b_3 c_3$

Bedingungen:

$$\log S_{B,corr}^A = + e \bar{y}_A + d$$

$$D_A^* = a \bar{y}_A + b ; D_B^* = a' \bar{y}_B + b' .$$

wobei e, d , Zahlen und die Einheiten von a, b, a', b' gleich die von D_A^* , D_B^* und D_{AB} sind. Die genannten Bedingungen bewirken nach dem Schema S.12 im wesentlichen eine Überlagerung der Grenzfälle $a_1 b_3 c_1$ und $a_1 b_1 c_3$. Aus Gl. (50) errechnet sich mit $e = 0,49$; $a, b = 1$; $a = 8,5$ und $b' = 1,5$ der in Abb.11 gezeichnete Interdiffusionskoeffizient D_{AB} . Die Selektivität kann im Gesamten gesehen den Einfluss der Selbstdiffusion auf D_{AB} lediglich abschwächen. Es liegen daher Geschwindigkeitsverhältnisse analog den Grenzfall $a_1 b_1 c_3$ vor.

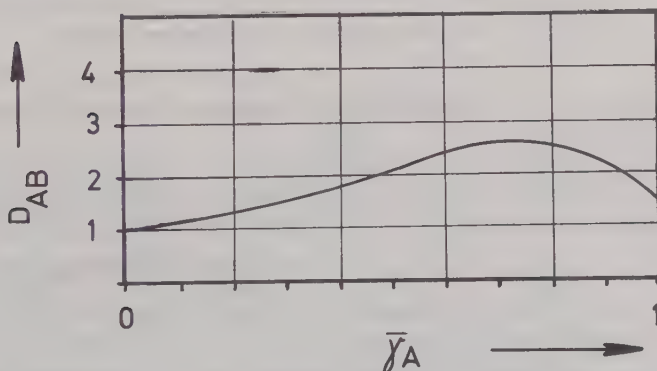


Abb.11. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_3 c_3$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (50) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_3 c_3$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_3 c_1$ und $a_1 b_1 c_3$ dar.

Fall $a_1 b_3 c_4$

Bedingungen:

$$\log S_{B, \text{corr.}}^A = + e \bar{y}_A + d$$

$$D_A^* = a \bar{y}_A^2 + b ; D_B^* = a' \bar{y}_B^2 + b'$$

wobei e, d Zahlen und die Einheiten von a, b, a', b gleich die von D_A^* D_B^* und D_{AB} sind. Die genannten Bedingungen aufgegliedert gelten für die Grenzfälle $a_1 b_3 c_1$ und $a_1 b_1 c_4$.

Die Überlagerung dieser Fälle mit den Werten $e = 0,49$; $a, b = 1$; $a' = 16$ und $b' = 1,5$ bewirkt in Gl. (50) in die Abb. 12 aufgezeigte Gestalt für D_{AB} . Der entgegenstehende Einfluss der Selektivität ändert als Einfluss des Selbstdiffusions-Term nicht viel. Gegenüber dem Fall $a_1 b_1 c_4$

liegt ein flacheres Maximum in D_{AB} vor wodurch jedoch die grundlegenden Geschwindigkeitsverhältnisse nicht geändert werden.

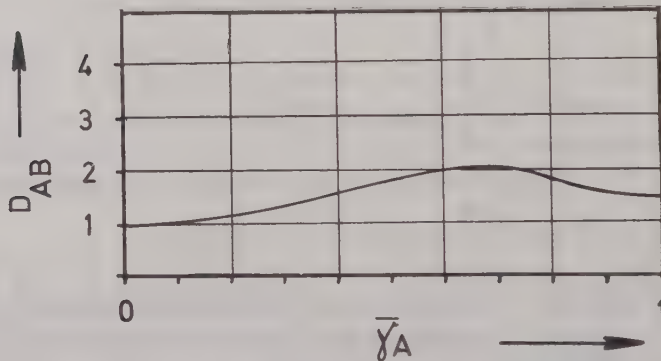


Abb. 12. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_3 c_4$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (50) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_3 c_4$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_3 c_1$ und $c_1 b_1 c_4$ dar.

Fall $a_1 b_4 c_2$.

Bedingungen:

$$\log S_{B, \text{corr}}^A = -e (g - \bar{\gamma}_A)^2 + d,$$

mit e, g, d als Zahlenwerte. $D_A^* \neq D_B^*$.

Die Einheiten von D_A^* und D_B^* sind gleich der von D_{AB} .

Mit diesen Bedingungen die einzeln jeweils den Fall $a_1 b_4 c_1$ und $a_1 b_1 c_2$ darstellen, ergibt sich als Überlagerung dieser Fälle die Gleichung für den Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} :

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^*}{\bar{\gamma}_A D_A^* + \bar{\gamma}_B D_B^*} \left[\bar{\gamma}_B \left(1 + \frac{\partial \{ e (1/3 \bar{\gamma}_A^* - (1+g) \bar{\gamma}_A^2 + 2 g \bar{\gamma}_A - g + 1/3) \}}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right) + \right. \\ \left. \bar{\gamma}_A \left(1 + \frac{\partial \{ e (-2/3 \bar{\gamma}_B^3 + (2-g) \bar{\gamma}_B^2 + 2(g-1) \bar{\gamma}_B - g + 2/3) \}}{\partial \log \bar{\gamma}_B} \right) \right] \quad (51)$$

Nach Einsetzen der in den Grenzfällen genannten Werte für $e = 4$; $g = 0,5$ und $D_A^*/D_B^* = 1/5$ erhält man den in Abb.13 gezeichneten Verlauf für den Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} .

Der starke Einfluss der Selektivität bestimmt von $0 < \bar{\gamma}_A < 0,7$ das Bild für D_{AB} . Für diesen Bereich gelten die Geschwindigkeitsverhältnisse analog Fall $a_1 b_4 c_1$. Im Bereich $0,7 < \bar{\gamma}_A < 1$ überwiegt der steile Anstieg in D_{AB} des Terms der Selbstdiffusion, sodass das Maximum durch den Abfall der Selektivität des Falles $a_1 b_4 c_1$ nicht zur Ausbildung kommt. Daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit gemäss S.7 nach grösseren $\bar{\gamma}_A$ durchweg schneller, als die nach kleineren Molenbrüchen $\bar{\gamma}_A$.

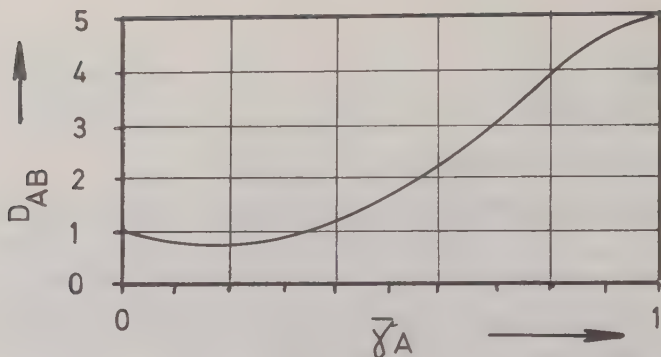


Abb.13. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_4 c_2$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (51) aufgrund der Überlagerung der konzentrationabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_4 c_2$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_4 c_1$ und $a_1 b_1 c_2$ dar.

Fall $a_1 b_4 c_3$.

Bedingungen: $\log S_{B, \text{corr}}^A = e(g - \bar{y}_A) + d$; mit e, g, d als Zahlenwerte.

$$D_A^* = a \bar{y}_A + b; D_B^* = a' \bar{y}_B + b'.$$

wobei e, g, d Zahlen und die Einheiten von a, b, a', b' gleich die von D_A^*, D_B^* und D_{AB} sind.

Eine Aufgliederung dieser Bedingungen stellt jeweils die Grundlage für Fall $a_1 b_4 c_1$ und $a_1 b_1 c_3$ dar.

Aus Gl. (51) erhält man mit $e = 4$; $g = 0,5$; $a, b = 1$; $a' = 16$ und $b' = 1,5$ den Verlauf von D_{AB} s. Abb. 14.

Die Gestalt der Kurve für D_{AB} spiegelt den starken Einfluss der Selektivität wider. Der Term der Selbstdiffusion lässt das Minimum des Falles $a_1 b_4 c_1$ weitgehend ausglätten, bringt jedoch das Maximum stärker hervor.

Nach dem auf S.7 Gesagten liegen im ersten Viertel des Gesamtbereiches geringe Geschwindigkeitsunterschiede vor, die bei $\bar{\gamma}_A = 0,15$ und $\bar{\gamma}_A = 0,75$ verschwinden. Im übrigen Bereich ergeben sich stärkere Geschwindigkeitsunterschiede analog Fall $a_1 b_4 c_1$.

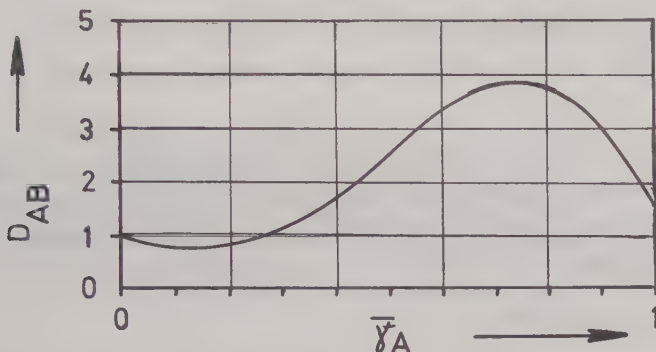


Abb.14. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $c_1 b_4 c_3$ als Funktion von $\bar{\gamma}_A$ nach Gl. (51) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_4 c_3$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_4 c_1$ und $a_1 b_1 c_3$ dar.

Fall $a_1 b_4 c_4$.

Bedingungen:

$$\log S_{B, \text{corr}}^A = -e (g - \bar{\gamma}_A)^2 + d$$

$$D_A^* = a \bar{\gamma}_A^2 + b ; \quad D_B^* = a' \bar{\gamma}_B^2 + b'$$

wobei e, g, d Zahlen und die Einheiten von a, b, a', b' und D_A^*, D_B^* gleich die von D_{AB} sind.

Diese Bedingungen stellen für sich einmal den Fall $a_1 b_4 c_1$ zum anderen den Fall $a_1 b_1 c_4$ dar.

Nach Einsetzen der Werte für $e = 4$; $g = 0,5$; $a, b = 1$; $a' = 16$ und $b' = 1,5$ in Gl. (51) ergibt einen Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} s. Abb. 15. Der starke Einfluss der Selektivität verzerrt die D_{AB} -Kurve bezüglich des Falles $a_1 b_4 c_1$ ähnlich Fall $a_1 b_4 c_3$. An etwas geänderten Stellen gleicher Geschwindigkeit bei $\bar{\gamma}_A = 0,2$ und $0,7$ liegen im übrigen ähnliche Verhältnisse der Geschwindigkeit der Reaktionen vor wie Fall $a_1 b_4 c_3$.

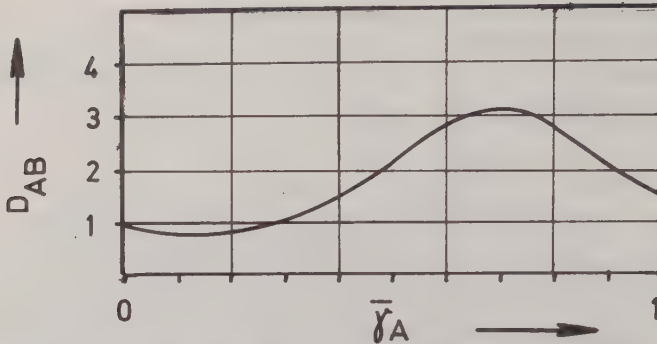


Abb.15. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_4 c_4$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (51) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_4 c_4$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_4 c_4$ und $a_1 b_1 c_4$ dar.

Fall $a_1 b_5 c_2$.

Bedingungen:

$$\log S_{B, \text{corr.}}^A = + e (g - \bar{y})^2 + d$$

$$D_A^* \neq D_B^*$$

hierbei sind die e, g, d Zahlen und a, b, a', b' und D_A^*, D_B^* haben wie D_{AB} die Einheiten wie D_{AB} .

Diese Bedingungen stellen einzeln den Fall $a_1 b_5 c_1$ und $a_1 b_1 c_2$ dar.

Setzt man die Werte für $e = 4$; $g = 0,5$; $D_A^*/D_B^* = 1/5$ in Gl. (51) ein, so ermittelt sich ein in Abb.16 gezeigter Verlauf für D_{AB} .

Prinzipiell liegen bei etwas vergrößerten Beträgen des Maximums und minimums des Grenzfalles $a_1 b_5 c_1$ jedoch entsprechende Verhältnisse der Geschwindigkeit der differentiellen Umladungen vor.

S. Abb.16.

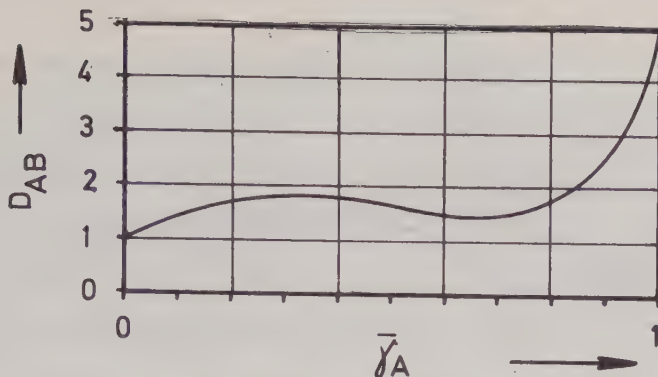


Abb.16. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_5 c_2$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (51) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_5 c_2$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_5 c_1$ und $a_1 b_1 c_2$ dar.

Fall $a_1 b_5 c_3$.

Bedingungen:

$$\log S_{B, \text{corr}}^A = / e (g - \bar{y}_A)^2 + d$$

$$D_A^* = a \bar{y}_A + b ; D_B^* = a' \bar{y}_B + b' .$$

wobei e, g, d Zahlen sind und die Einheiten von a, b, a', b' gleich die von D_A^* , D_B^* und D_{AB} sind. Die genannten Bedingungen stellen für sich den Fall $a_1 b_5 c_1$ und $a_1 b_1 c_3$ dar. Mit den Werten $e = 4$; $g = 0,5$; $a, b = 1$; $a' = 8,5$ und $b' = 1,5$ ergibt sich aus Gl. (51) der in Abb.17 gezeigte Verlauf für D_{AB} . Ähnlich dem Grenzfall $a_1 b_5 c_1$. Demgegenüber ist das Maximum nach $\bar{y}_A = 0,4$ verschoben und das Minimum des Falles $a_1 b_5 c_1$ wurde durch die grösseren positiven Werte des Terms der Selbstdiffusion völlig ausgeglichen. Im gesamten sind die Reaktionsgeschwindigkeiten nach steigenden und fallenden $\bar{y}_A$ sehr den Fällen $a_1 b_3 c_4$ und $a_1 b_2 c_4$ angleichen.

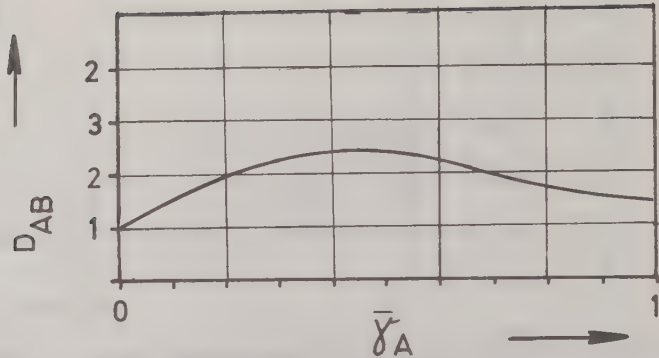


Abb.17. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_5 c_3$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl. (51) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_5 c_3$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_5 c_1$ und $a_1 b_1 c_3$ dar.

Fall $a_1 b_5 c_4$.

Bedingungen: $\log S_{B,corr.}^A = +e (g - \bar{y}_A)^2 + d$

$$D_A^* = a \bar{y}_A^2 + b ; D_B^* = a' \bar{y}_B^2 + b'$$

mit e, g, d als Zahlenwerte und a, b, a', b' die die gleichen Einheiten wie D_A^*, D_B^* und D_{AB} haben.

Die Bedingungen stellen getrennt die Fälle $a_1 b_5 c_1$ und $a_1 b_1 c_4$ dar. Mit den Werten $e = 4 ; g = 0,5 ; a, b = 1 ; a' = 16$ und $b' = 1,5$ ergibt sich aus Gl. (51) ein Verlauf für D_{AB} s. Abb. 18. Infolge der positiven Werte des Terms der Selbstdiffusion wird das Maximum in D_{AB} des Selektivitätsterms verstärkt und zu grösseren Molenbrüchen nach $\bar{y}_A = 0,4$ und das Minimum nach $\bar{y}_A = 0,9$ geschoben und abgeschwächt. Bezüglich der zu erwartenden Geschwindigkeit der Reaktionen zu- und abnehmender $\bar{y}_A$ bleiben die Verhältnisse ähnlich Fall $a_1 b_5 c_1$ bestehen.

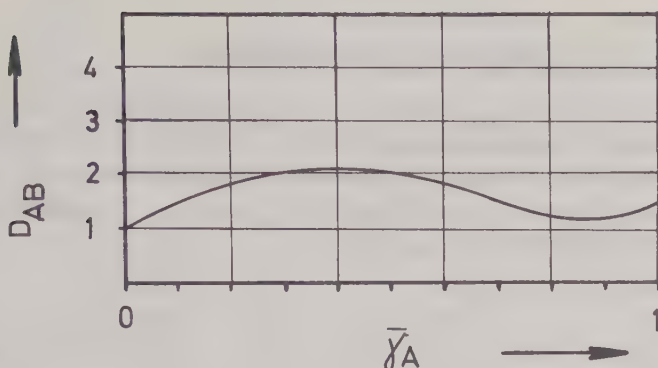


Abb.18. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} des Falles $a_1 b_5 c_4$ als Funktion von $\bar{y}_A$ nach Gl.(51) aufgrund der Überlagerung der konzentrationsabhängigen Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Selektivität. Der Fall $a_1 b_5 c_4$ stellt eine Kombination des Falles $a_1 b_5 c_1$ und $c_1 b_1 c_4$ dar.

2.2.5. Beweglichkeit und Wassermittführung der Ionen

Die verschiedenen Beweglichkeiten und Reibungswechselwirkungen der Ionen mit dem Wasser ergeben dann merkliche Einflüsse auf die Geschwindigkeit des Ionenaustausches wenn die Selektivität nahe 1 ist und die zahlenmäßigen Beträge sehr unterschiedlich sind. Vor allem hat Dickel mit solchen Systemen an Kunstharzaustauschern Messungen durchgeführt:

H-Li, H-Na, H-K, H-Mg, H-La. Aus Gl. (24) ergibt sich die Gleichung bei vernachlässigten Kreuzkoeffizienten:

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^*}{D_A^* \bar{y}_A + D_B^* \bar{y}_B} \left[1 + \bar{y}_B R T \left(\frac{L_A}{D_A} - \frac{L_{BW}^*}{D_B^*} \right) \frac{\partial \ln a_W}{\partial \ln \bar{y}_A} \right] \quad (52)$$

2.2.6. Selektivität und Wassermittführung

Bei dem Austausch von Ionen mit sehr ähnlicher Beweglichkeit über den gesamten Konzentrationsbereich wird vermutlich die Ionenhydratisierung sehr ähnlich sein und folglich die Selektivität kaum stark ausgeprägt sein. Dieser Fall wird allgemein kaum Bedeutung erlangen können; aus Gl. (24) leitet sich die Gleichung ab:

$$D_{AB} = D_A^* \left[\bar{\gamma}_A \left(1 + \frac{\partial \log \bar{f}_B}{\partial \log \bar{\gamma}_B} \right) + \bar{\gamma}_B \left(1 + \frac{\partial \log \bar{f}_A}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right) + RT(L_{AW} - L_{BW}) \frac{\partial \log \bar{a}_W}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right] \quad (53)$$

Fall a_2, b_2, c_1 .

Bedingungen

$$\log S_{B, \text{corr}} = -a \bar{\gamma}_A + b$$

$$D_A^* = D_B^* = \text{const.}$$

$$\text{Alle } L_{ij} = 0 \text{ für } i \neq j \text{ und } i, j = A, B.$$

Mit diesen Bedingungen ergibt sich aus Gl. (24) die Gleichung:

$$D_{AB} = D_A^* \left[\bar{\gamma}_A \left(1 + \frac{\partial \log \bar{f}_B}{\partial \log \bar{\gamma}_B} \right) + \bar{\gamma}_B \left(1 + \frac{\partial \log \bar{f}_A}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right) + RT(L_{AW} - L_{BW}) \frac{\partial \log \bar{a}_W}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right] \quad (53)$$

Ähnlich in 2.2.3. soll auch hier die Wasseraktivität nach Gl. (48) vorliegen. Entsprechend der Selektivität des gewählten Beispiels Na - K sind jedoch die $\bar{a}_W$ -Werte gegenüber Kurve 1 Abb. 6a gemäss der Ionenaustausch-Isothermen der Abb. 47 zu grösseren $\bar{\gamma}_A$ Werten verschoben (s. Abb. 19a).

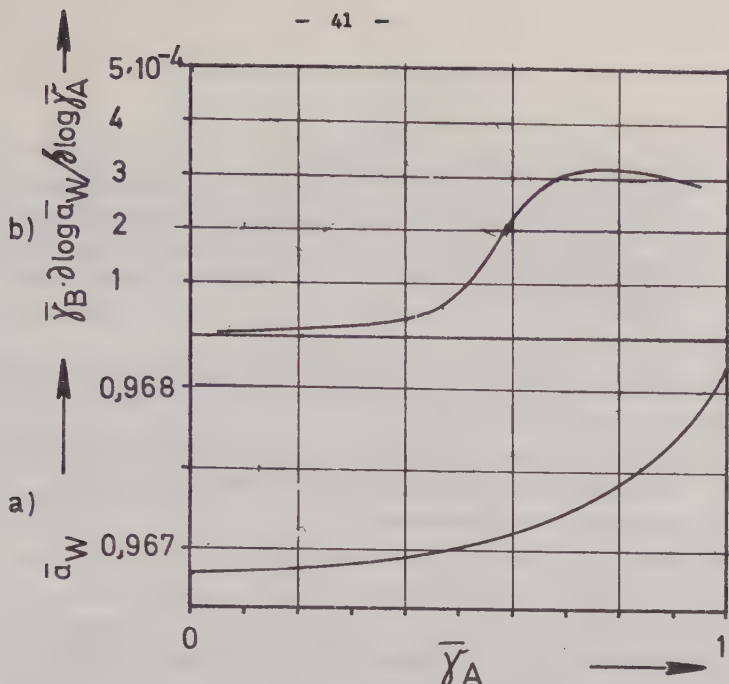


Abb. 19a Abhängigkeit der gemäss der Ionenaustausch-Isothermen verschobenen und nach Gl. (48) berechneten Wasseraktivität $\bar{a}_W$ im Austauscher vom Molenbruch der A-Ionen im Austauscher (Beispiel Na-K).

Abb. 19b Verlauf des Faktors $F_S = \bar{\gamma}_B \partial \log \bar{a}_W / \partial \log \bar{\gamma}_A$ gegen $\bar{\gamma}_A$ auf Grund des entsprechenden $\bar{a}_W$ der Abb. 19a.

Dadurch ergibt der Faktor $F_S = \bar{\gamma}_B \partial \log \bar{a}_W / \partial \log \bar{\gamma}_A$ bei kleinen $\bar{\gamma}_A$ nur geringe Werte, von $0,5 < \bar{\gamma}_A < 0,7$ jedoch ein stärkeres Ansteigen dieser Beträge (s. Abb. 13b). Bezüglich des Beitrages zu D_{AB} bzw. zur Reaktionsgeschwindigkeit s. 2. 2. 3.

Nach Gl. (53) überlagert der Term der Selektivität die Darstellung Abb. 19a. Wegen der unbekannten L_{AW} und L_{BW} können wir die Addition der Kurve 1 der Abb. 4b und der Graphik der Abb. 19b nicht durchführen.

Wir können jedoch feststellen, dass selbst grosse Werte für L_{AW} und L_{BW} im Bereich von $0 < \bar{\gamma}_A < 0,5$ am Term der Selektivität nicht ändern, wegen der ausserordentlich kleinen Beträge des Wasserterms. Die Geschwindigkeit zu grösseren $\bar{\gamma}_A$ wird stets grösser als die zu kleineren $\bar{\gamma}_A$ sein.

Im Bereich von $0,5 < \bar{\gamma}_A < 1$ können grosse Werte für L_{AW} und L_{BW} den Verlauf für D_{AB} einerseits ausflachen, wenn deren Differenz positiv ist, oder andererseits stärker abfallen lassen, wenn die Differenz negativ ist. Dadurch werden die Geschwindigkeitsunterschiede kleiner oder im zweiten Fall grösser.

2.2.7. Beweglichkeit und Wassermittführung der Ionen und Selektivität des Austauschers.

Die Überlagerung dieser drei Grössen wird wohl in praktischen Austauschversuchen in bestimmten Bereichen gleichzeitig auftreten.

Hierfür gilt die Gleichung:

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^*}{D_A^* \bar{\gamma}_A + D_B^* \bar{\gamma}_B} \left[\bar{\gamma}_A \left(1 + \frac{\partial \log \bar{\gamma}_B}{\partial \log \bar{\gamma}_B} \right) + \bar{\gamma}_B \left(1 + \frac{\partial \log \bar{f}_A}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right) + \right. \\ \left. RT \left(\frac{L_{AW}}{D_A^*} - \frac{L_{BW}}{D_B^*} \right) \frac{\partial \log \bar{a}_W}{\partial \log \bar{\gamma}_A} \right] \quad (54)$$

3. DER IONENAUSTAUSCHER CHABASIT

Das natürlich vorkommende Mineral Chabasit ist ein typischer Vertreter der Familie der Zeolithe. Diese sind meist Kalktonerde- oder Alkalitonerdesilikate, welche den Feldspaten ähneln. Zum Unterschied davon haben Zeolithe Kristallgitter, die von Kanälen durchzogen sind. Darin ist Wasser locker gebunden, das sich durch einfaches Erhitzen leicht entfernen lässt. Das Gitter bleibt dabei bis über 600°C erhalten (26).

Die beweglichen Alkali- und Erdalkalitionen können häufig leicht stöchiometrisch durch andere Kationen ausgetauscht werden (11,15,26). Zeolithe sind mit Tönen zusammen die wichtigsten Vertreter der natürlich vorkommenden anorganischen Ionenaustauscher (56). Während Tone als ionenaustauschende Minerale im Boden wesentlich häufiger anzutreffen sind als Zeolithe (56), eignen sich letztere wegen ihrer hohen Kapazität und grobteiligen mechanischen Beschaffenheit (91) wesentlich besser für Modellversuche über das Ionenaustauschverhalten des Bodens. Vorliegende Arbeit behandelt das Zeolithmineral nur vom Standpunkt des Ionenaustausches. Die technisch bedeutsame Adsorption gasförmiger oder gelöster Moleküle wird nicht untersucht. (1,9,12-15,17,19,21, 38,157).

Es gibt über 30 verschiedene Arten natürlich vorkommender Zeolithe (13,112,137). Man findet sie meist im alkalireichen Basaltgestein. Die sind dort durch hydrothermale Umbildung entstanden (13,15,137,144). Zeolithe werden auch in salzigen Binnenseen bei niedrigen Temperaturen durch Reaktion zwischen vulkanischer Asche oder unterseeischen Eruptivgestein mit dem Salzwasser gebildet (40,58,137).

Als typischer Vertreter eines Zeolithminerales wurde Chabasit ausgewählt, da dieser Gegenstand der Untersuchungen von Barrer et.al. (18,22,26, 27,41-43) war. Dadurch konnte der Anschluss an deren Arbeiten gewährleistet werden. Das Mineral findet sich in kristalliner Form vor allem als Innenauskleidung von Drusen. Die farblos bis weissen Kristalle sind meist gut ausgebildet und können Grössen von 1-2 cm erreichen (13). Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Chabasit auch der von (64) stammt aus Rübendörfel bei Bad Aussig (Böhmen) (bezogen von Firma Maucher, München-Pasing). Barrer et.al. (18,22 und 2,51) verwendeten eine Spezies Chabasit aus der Fundy Bucht in Neuschottland, Beattie (34) aus Kyogle/Australien.

3.1. Mechanische Beschaffenheit.

Die als Ausgangsmaterial dienende Druse zeigt Abb. 20a. Chabasit bedeckt ihre Oberfläche als farblose, bis zu 1 cm grosse Kristalle. Die Kristalle sind von feinen Rissen durchzogen (30,70), welche die Auswertung der kinetischen Untersuchungen komplizieren. Um trotzdem angenähert mit einer äusseren Oberfläche rechnen zu können und günstigere Halbwertszeiten für die Kinetikversuche (4) zu erreichen, wurden aus diesen Kristallen Kugeln von etwa 0,6 mm $\varnothing$ geschliffen. Die auf diese Weise erhaltenen Kugeln sind keine Einkristalle, sondern aus Mikrokristalliten zusammengesetzt (38). Ihre Oberfläche ist wegen der erwähnten Risse und Sprünge nicht gleich der äusseren Kugeloberfläche, sondern mit Sicherheit grösser (18,121).

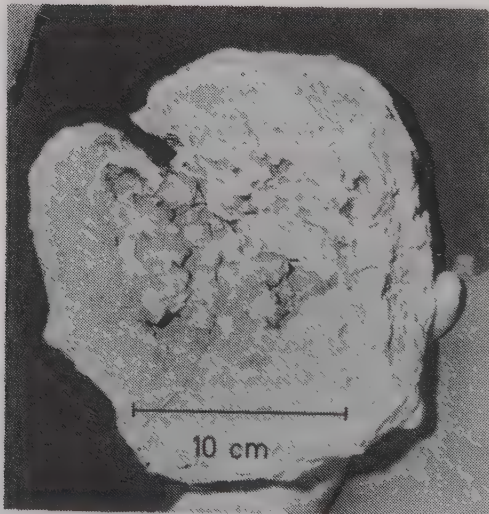


Abb. 20a. Chabasitkristalle als Innenauskleidung einer Druse aus Kalkgestein (Calcit), Rübendörfel/b. Bad Aussig.

3.2 Chemische Zusammensetzung.

Die Chabasitkristalle wurden sowohl in der natürlich vorkommenden Beladungsform, als auch in der daraus durch Umbeladung mit 1 N NaCl Lösung erhaltenen Na^+ -Form quantitativ chemisch analysiert. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Chemische Analyse des verwendeten Chabasits.

- a) natürliche Kristalle aus der Druse.
 - b) mit 1 N NaCl Lösung in die Na^+ -Form überführte Kristalle,
 - c) Literatur Wert für Chabasit in der Na^+ -Form nach Barrer (18).
- Bei b) fehlen Wasserbestimmung und Bariumbestimmung. Die Analysen wurden freundlicherweise von Herrn Dr.E.Winter der Flachglas A.G. Weiden ausgeführt.

Bestandteil	Gefundener Gehalt (o/o)		
	(a) natürlicher Chabasit	(b) Na^+ -Form	(c) Na^+ -Form nach Barrer
Si O_2	48,42	51,24	52,3
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	18,24	19,07	17,4
$\text{Na}_2 \text{O}$	0,8	10,88	10,0
$\text{K}_2 \text{O}$	1,48	0,35	
Ca O	9,24	0,03	0,3
Ba O	-	1,50	
$\text{H}_2 \text{O}$	-	16,75	19,7
Summe	78,18	99,84	99,7

Daraus errechnen sich folgende Bruttoformeln a) für den natürlichen Chabasit mit nahezu gleichen Werten von Tiselius (154) und Ducros (64)

b) für die Na^+ -Form c) sowie für den Literaturwert der Na^+ -Form von Chabasit(55a) 0,07 Na_2O 0,09 K_2O 0,92 CaO . 1 Al_2O_3 4,51 SiO_2

(55b) 0,94 Na_2O 0,02 K_2O 0,05 BaO 1 Al_2O_3 4,55 SiO_2 5,0 H_2O

(55c) 0,95 Na_2O 0,03 CaO 1 Al_2O_3 5,10 SiO_2 6,4 H_2O

3.3 Struktur.

Das charakteristische Strukturelement von Zeolithen sind Hohlräume molekularer Größenordnung im Kristallgitter des jeweiligen Kalktonerde- oder Alkalitonerdesilikates. Diesen verdanken sie ihre Anwendung als Molekularsiebe zur Adsorption und Trennung von Molekülen (41,75). Die entsprechenden Adsorptionszentren sind darüberhinaus auch zum Ionenaustausch befähigt (147).

Morphologisch hat man Zeolithe mit Raumnetz-, Schicht- und Faserstruktur unterschieden. Typische Vertreter der ersten Gruppe sind Mordenit, Chabasit, Phillipsit, Faujasit und Na-cit, zur 2. Gruppe gehört der Heulandit und zur 3. Gruppe Natrolith.

Das fundamentale Bauprinzip der Kristallgitterstruktur des Chabasits sind AlO_4 - und SiO_4 -Tetraeder, die zunächst durch gemeinsame O-Atome mit jeweils 4 anderen Tetraedern verknüpft sind. Nach der Regel von Löwenstein (13,19,75) dürfen nicht zwei AlO_4 -Tetraeder unmittelbar aneinander angelagert sein. Durch ringförmige Verknüpfung von sechs AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern entsteht ein Sauerstoff-Sechsering (18,25,71, 72,153,60). Zwei dieser Ringe sind jeweils wiederum über gemeinsame O-Atome deckungsgleich vereinigt. Diese Doppelsechseringe stellen als hexagonale Prismen die nächst höhere Baustufe (25,60,95,117,143,153,157) dar. Die aus ihnen gebildeten Schichten liegen derart übereinander, dass jeweils die 1. Schicht mit der 4., die 2. mit der 5. und die 3. mit der 6. zur Deckung kommt (15,25,95). Die einzelnen Schichtelemente sind dabei jeweils durch Si-O-Si oder Al-O-Si Brücken verbunden, dass dadurch Sauerstoff-Viererringe gebildet werden. Die Prismen der 2. und 5., sowie die der 3. und der 6. Schicht sind gegenüber der Anordnung der 1. und 4. Schicht um 60° versetzt. Das Schema dieses Bauprinzips ist in Abb.21 gezeichnet. Darin bedeutet jede Ecke das Zentrum eines AlO_4 oder SiO_4 -Tetraeders. Jede Einheitszelle stellt einen Art Hohlzylinder dar, in welchen zum

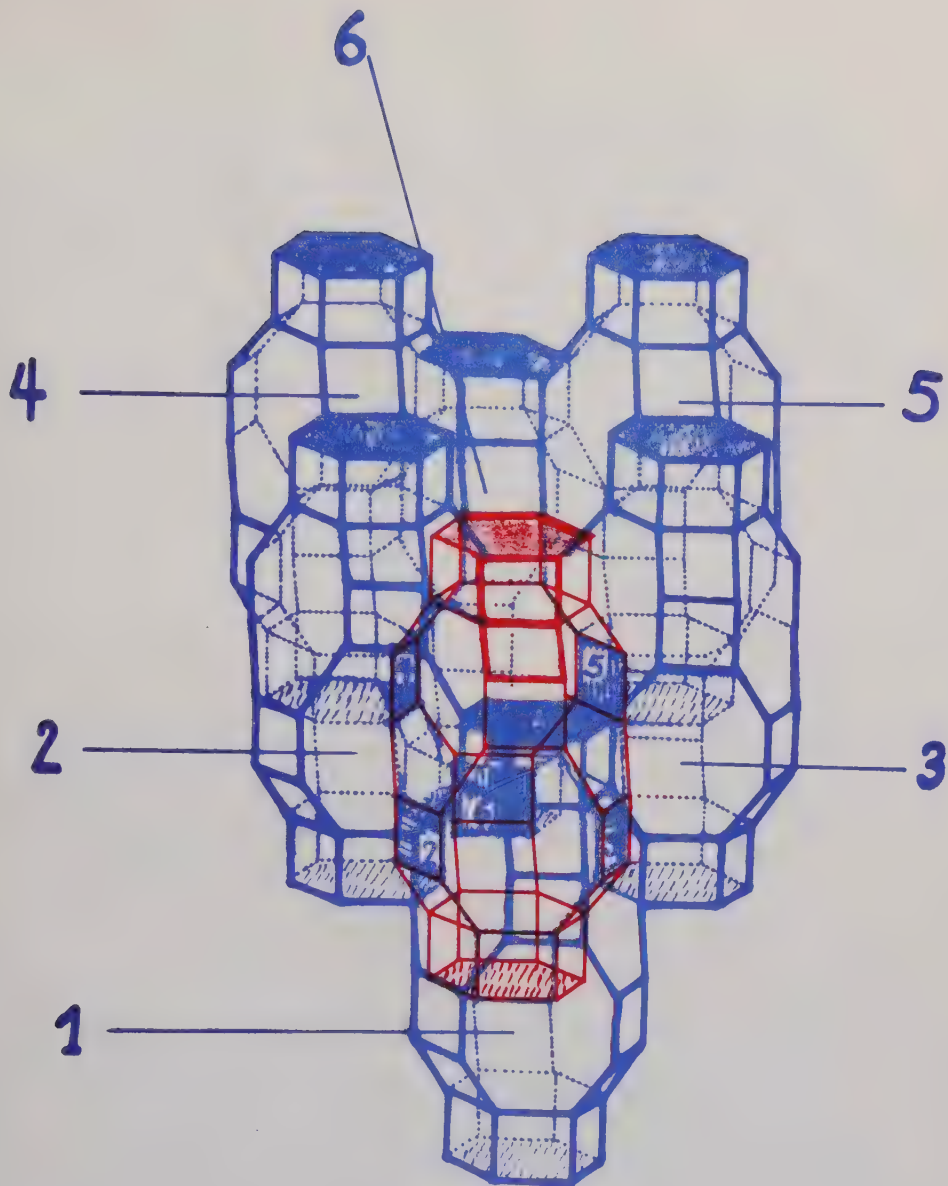
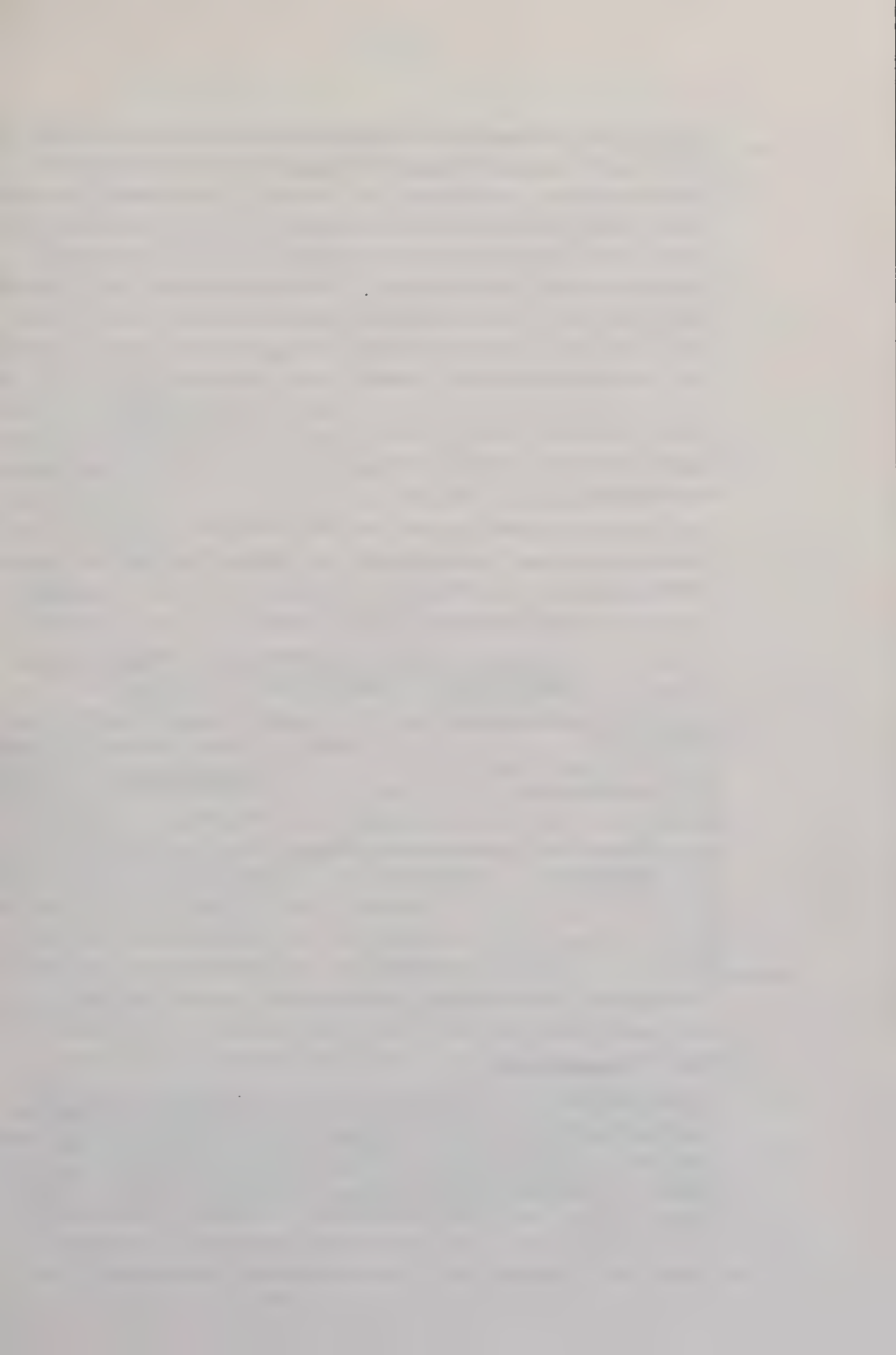


Abb. 21. Die Anordnung der Einheitszellen im Aluminosilikat Chabasit. Die rot gezeichnete zentrale Zelle ist von sechs weiteren Zellen (1–6) als nächsten Nachbarn umgeben.



elektrischen Ladungsausgleich bewegliche Kationen eingelagert sind (15). Nach Abb. (21) hat jede Elementarzelle einen angenähert ellipsoiden Hohlraum mit den lichten Massen von 6,6 und 11 Å (15,25,32). Die Längsachse steht senkrecht zu den Schichtebenen. Die Einheitszelle des Chabasitgitters wird begrenzt durch zwei hexagonale Prismen, 6 Sauerstoff-Sechseringe und 12 O-Viererringe. Die freien Durchmesser der O-Sechseringe sind 2,2 x 2,4, diejenigen der O-Achterringe 3,7 x 4,1 Å. Ein derartiger Käfig besitzt 20 Flächen, wobei ein zentraler Käfig jeweils eine achteckige Fläche mit einem der sechs anderen Käfige teilt (Abb.21) (22,64). Daraus ergibt sich ein dreidimensionales Kanalsystem, das gleichförmig und periodisch über die Struktur verteilte Hohlräume und Sauerstoff-Achterringe aufweist. Chabasit besitzt in seiner hexagonalen Anordnung die Gitterkonstanten $a = 13,17$ und $c = 15,06$ Å (112). Für die häufig als Alternativstruktur benutzte Pseudorhomboeder-Form ergeben sich die Zelldimensionen nach Tabelle 2. Man sieht daraus, dass sich die Größe der Elementarzelle bei verschiedener Ionenbeladung mit 1 oder 2 wertigen Kationen innerhalb des Messfehlers von etwa ± 1 o/o nicht ändert.

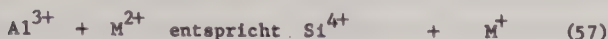
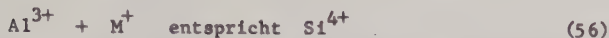
Tabelle 2 : Gitterkonstante und Symmetriewinkel des Chabasitgitters für verschiedene Beladungsformen.

Beladungsform	Gitterkonstante c	Symmetriewinkel	Literatur
Ca^{2+} , dehydratisiert	9,32 Å	$92^{\circ}01'$	(143)
$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$	9,30 Å	$91^{\circ}33'$	(32)
Ca^{2+} hydratisiert	9,42, 9,45 Å	$94^{\circ}28'$	(143,147)
$\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$	9,43 Å	$94^{\circ}37'$	(25,117)
Na^+	9,40 Å	$94^{\circ}06'$	(143)
Ba^{2+}	9,47 Å	$94^{\circ}03'$	(146)

3.4. Ionenaustausch

In den Hohlräumen des Chabasitgitters sind zum Ausgleich der negativen Überschussladungen der AlO_4^{5-} - Tetraeder austauschbare ein- und zweiwertige Kationen eingelagert (65,145,147). Diese Überschussladung und damit die Anzahl der gebundenen Kationen steigt mit zunehmendem Gehalt an AlO_4^{5-} - Tetraedern an.

Zum Ausgleich der Gerüstladungen der AlO_4^{5-} -Tetraeder kann ein Al^{3+} Ion und ein Kation^M ein Si gemäß der Doppelsubstitution isomorph ersetzen (11,15,19) :



Unter vergleichbaren Bedingungen werden die Kationen in folgender Reihe zunehmend stark gebunden (Selektivitätsreihe) (6,22,30) :



Die Ionenaustauschkapazität steigt mit dem Aluminiumgehalt der Probe d.h. mit dem Verhältnis Al/Si. Für verschiedene Werte von $n = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ der Oxidformel Gln. (55) ergibt sich folgende Anzahl m einwertiger austauschbarer Kationen (19).

n =	2	3	4	5
m =	6,0	4,8	4,0	3,4

Die Diffusionswege sind für Kationen, sowie für polare und unpolare Moleküle dieselben. Bevorzugt wird das Kanalsystem der Achterringe (14,18,30,91

3.5. Wasseraufnahme.

Gerüstsilikate, zu denen auch Chabasit gehört, nehmen Wasser bis 600°C zwar reversibel, jedoch nicht stöchiometrisch auf (26,51,89,109,113).

Die Geschwindigkeit der isothermen Desorption von Wasserdampf an verschiedenen grossen Chabasitkristallen bleibt gleich (26). Daraus geht hervor, dass das im Zeolith gebundene Wasser sehr beweglich ist (17,23,64,154).

Der Vergleich der Gitterkonstanten von hydratisierter und dehydratisierter Austauscherform zeigt nach Tabelle 2, dass praktisch keine Quellung stattfindet. Es treten hierbei jedoch räumliche Veränderungen der Gestalt der achteckigen Käfigöffnungen auf. Die Ionen des Ringgerüsts verschieben sich bei der Hydratisierung bis zu 0,5 Å (72). Dabei werden die Unebenheiten verstärkt und die Öffnungen besser der Ringform angeglichen (15,72).

Unterschiedliche Al/Si-Verhältnisse des Gerüsts haben keinen Einfluss auf den adsorbierten Wassergehalt. Dieser hängt ausgeprägt von der jeweiligen Kationenart ab, obwohl die Dimensionen der Käfige durch die Wasseradsorption weitgehend unverändert bleiben. Das zeolithische Wasser tritt in drei verschiedenen Bindungsformen auf : als Hydrathülle der beweglichen

Kationen, als OH-Gruppen an das Silikat-Gerüst gebunden und als freies molekulares Wasser (160). Im Übrigen wird auf die Art der Adsorption von Wasser- und anderen Molekülen in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

3.6. Thermische Stabilität.

Mit zunehmender Temperatur des Chabasit entweichen zunächst die in den Hohlräumen gebundenen Wasser- bzw. anderen adsorbierten Moleküle. Wie die Differentialthermoanalyse Abb. 22 zeigt, werden sie mehr oder weniger kontinuierlich abgegeben (89) (26, 113).*) Mit abnehmendem Wassergehalt und höherer Temperatur verändert sich die Ionenanordnung im Gitter (144). Das verbleibende Wasser wird infolge der Ausbildung von Wasserstoffbrücken weniger flüchtig. Die eigentliche Struktur des Chabasits bleibt z.B. bei der Cs-Form noch bis 1000°C erhalten (kein exothermer Wasserpeak in Abb. 22). Die Temperaturstabilität des Chabasits nimmt (26) :

1. bei konstantem Al/Si Verhältnis mit steigendem Atomgewicht der Kationenladung zu,
2. bei gegebener Kationenbeladungsform mit zunehmendem Al/Si Verhältnis ab (19).

Sie scheint umso höher zu werden, je besser die Kationen den interkristallinen Hohlraum nach der Entwässerung bei höherer Temperatur auszufüllen vermögen. Aufgrund der DTA der Abb. 22 kann gesagt werden, dass das Wasser bei 600°C für alle untersuchten Ionenformen des Chabasits abgegeben worden ist (siehe 4.5. und 4.6.2.1). Dies steht in Übereinstimmung mit Emmet (70), wonach bei 480°C 96 o/o entfernt war.

*) Die Untersuchungen wurden im Institut für Bodenkunde der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der TU in Weihenstephan ausgeführt. Hierfür danken wir Herrn Professor Dr. U. Schwertmann und Herrn Dr. W. Fischer.

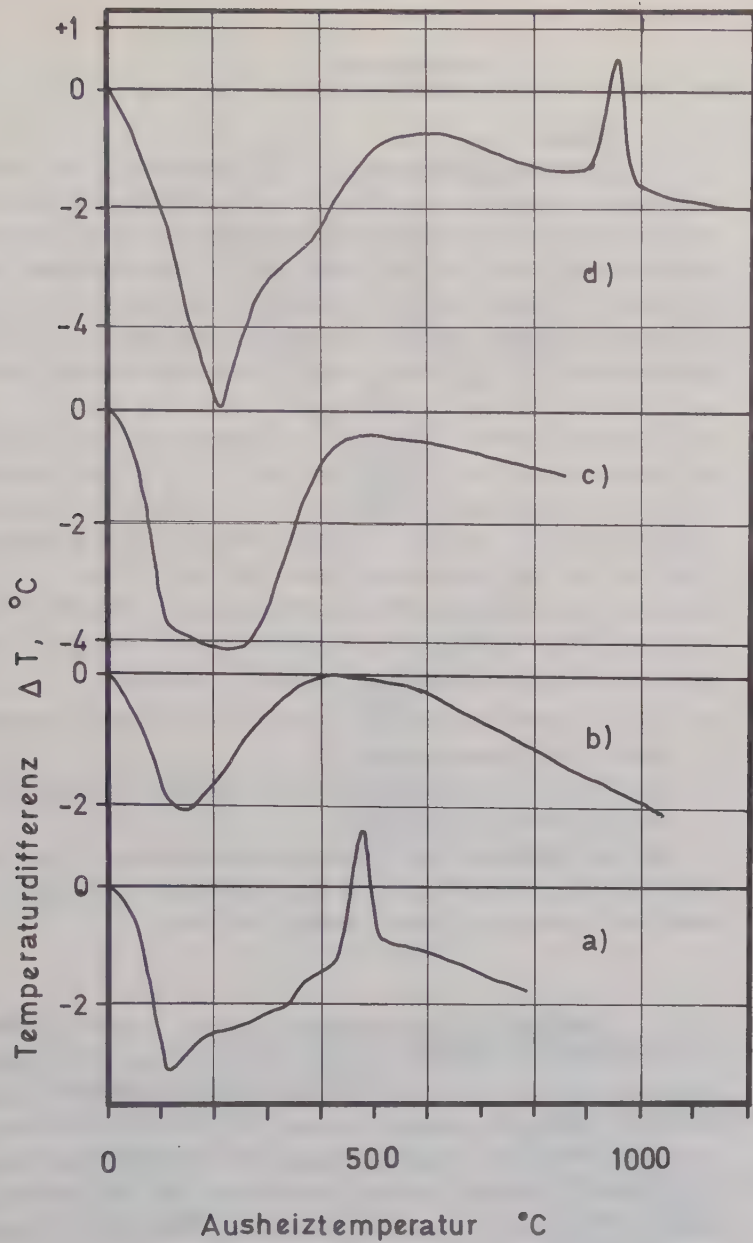


Abb.22 . DTA-Kurven für a) Ba-Chabasit, b) Cs-Chabasit, c) Na-Chabasit, d) natürlichem Chabasit.

4. EXPERIMENTELLES

4.1. Geräte

4.1.1. Ionenaustauschapparatur. Das Gleichgewicht und die Kinetik des Ionenaustausches wurde im Säulen betrieb untersucht. Die Säule sowie das Vorratsgefäß müssen sorgfältig thermostatisiert sein, beim Vorratsgefäß für die Waschflüssigkeit erübrigt sich diese Massnahme. Für die kinetischen Messungen muss die Austauschlösung möglichst rasch von der dünnen Ionenaustauscherschicht abgetrennt werden können. Es wird durch Absaugen am unteren Säulenende mit Hilfe eines Unterdruckes erreicht.

Die hierfür entwickelte Glassapparatur zeigt Abb.23. Darin wird die Säule (1) mit Austauscherschicht (2) und Glasfritte G 3 (5) von dem Thermostatenmantel (6) umgeben. In dem letzteren ist ein Thermometer (9) über einen Glasschliff 14/23 eingeführt. Das Säulenende mit Teflon-Schraubhahn (8) steht in einer Polypropylen-Saugflasche (10) mit 0,5 bzw. 1 l Inhalt. Diese ist an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Das obere Säulenende wird durch einen ebenfalls temperierbaren Schliffaufsatz 34/35 abgeschlossen. Durch ihn führen drei getrennte Zuleitungen:

- a) aus dem thermostatisierten Vorratsbehälter (9) mit 500 ml Volumen über einen Teflonschraubhahn (8)
- b) aus dem nicht thermostatisierten Vorratsbehälter (4) mit Teflonhahn (8) für die Waschflüssigkeit sowie
- c) die mit Schliffstopfen 6/10 verschlossenen Öffnung (7) zur Belüftung oder wahlweise zum Einbringen von Austauschlösung unter temperaturkonstanten Bedingungen in den Innenraum der Säule.

4.1.2. Anordnung zur Wassergehaltsbestimmung. Die zur Aufnahme des Ionenaustauschers bestimmten Plexiglas-Säulen von 60 x 18 mm haben im Plexiglasboden Bohrungen von 0,2 mm. Sie werden in eng anliegende Zentrifugenhülsen aus Aluminium gesteckt, in deren unteren Teil man das abgeschleuderte Wasser auffängt. Die Säulen und die Aluminiumhülsen werden durch Kunststoffkappen luftdicht verschlossen. Der leere Raum in den Säulen soll möglichst klein, der Abstand zur Drehachse der Zentrifuge möglichst gross sein.

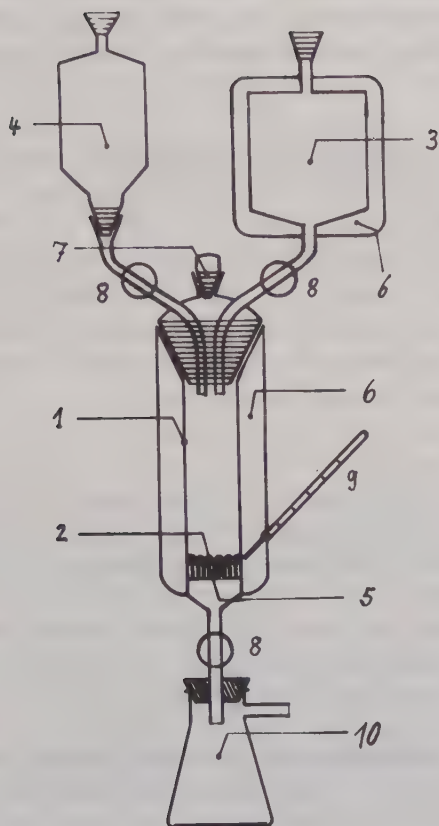


Abb. 23. Apparatur zur Untersuchung des Gleichgewichtes und der Kinetik des Ionenaustausches an Chabasit.

- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| 1 Austauschersäule | 2 Ionenaustauscherschicht |
| 3 Lösungsbehälter | 4 Wasserbehälter |
| 5 Glasfritte | 6 Thermostatisierter Mantel |
| 7 Belüftungsstopfen | 8 Teflonschraubmähne |
| 9 Thermometer | 10 Auffanggefäß |

Es wurde eine Zentrifuge Typ UJ 3 der Firma Christ mit maximal 4000 U/min, eine Konstruktionspipette (Firma HAAK), ein Touro-Strob Drehzahlmesser Typ 034 der Firma MAYER, eine Analysenwaage Typ B5, Firma METTLER und ein Muffelofen Typ MR 170 der Firma HERAEUS verwendet.

4.1.3. Flammenanalyse, Atomadsorption. Die Konzentration der austauschenden Gegenionen in den Austauschlösungen wurde im Falle von Na^+ , K^+ , Cs^+ durch Flammenemissions- und bei Ba^{2+} durch Atomabsorptionsanalyse bestimmt. Die gegenüber klassisch-analytischen Methoden etwas geringere Genauigkeit wird durch die niedrige Erfassungsgrenze und einfachere Handhabung im Routinebetrieb aufgewogen. Die bei zehnfach-Bestimmungen erzielte Reproduzierbarkeit genügte den Anforderungen der Kinetik- und Gleichgewichtsmessungen.

4.1.3.1. Flammenphotometer. Flammenzusatz C mit Laborverstärker LV 1193 (Beckmann Instruments), mV-Schreiber Typ Strip Chart (Honeywell), Spannungsteiler Helipot (Beckmann), Feinreguliertventil für H_2 und O_2 (Drägerwerk) Turbulenzbrenner Nr. 4020 (medium, Beckmann). Maximale Empfindlichkeit des Detektors lag bei 780 nm, Interferenzfilter Typ PIL (Schott) für Na 818 nm, K 766 nm, Cs 852 nm.

4.1.3.2. Atomabsorptions- Spektralphotometer. Typ 440 (Beckmann) mit Autolam-Brenner, $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ -Flamme, Ba-Hohlkathodelampe (Dr. Kern, GmbH) logarithmischer Schreiber IO Recorder Modell IO05 (Beckmann).

4.2. Chemikalien und Lösungen

4.2.1. Salze NaCl, KCl, CsCl, BaCl_2 (Suprapur (Merck)

Die von der Firma angegebenen Garantiegrenzen enthält Tab. 3 in ppm an:
Tabelle 3: Spurenverunreinigungen der verwendeten Salze(ppm) Merck

	Li	Na	K	Rb	Ca	Ba	Tl	Pb
NaCl	0,4		10		0,5	5	0,01	0,05
KCl	0,4	40			0,5	5	0,05	0,05
CsCl	0,4	5	5	5	0,05		0,01	0,01
BaCl_2					5			0,02

4.2.2. Ionenaustauschwasser. Zur Herstellung des Wassers für Lösungen und Waschflüssigkeit wurde die Serva-Ionenfilterkombination KCAM verwendet. Der pH-Wert betrug 5,5, die elektrische Leitfähigkeit $<10^{-6}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Na^+ und die K^+ Konzentration des in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampften entionisierten Wassers betrug $0,5 \mu\text{Val K}^+/1$ und $0,2 \mu\text{Val Na}^+/1$. Zum Vergleich ergab ein hier jedoch nicht verwendetes bidestilliertes Wasser $3,2 \mu\text{Val K}^+/1$ und $12,6 \mu\text{Val Na}^+/1$. Der Erdalkaligehalt des verwendeten entionisierten Wassers lag unter der komplexometrischen Nachweisgrenze.

4.2.3. Ionenaustauschlösungen. Für die Ionenaustauschversuche wurden 1N Stammlösungen vom pH 7 (55,89) in folgender Weise hergestellt und in luftdichtverschliessbaren Polyäthylen Kanistern aufbewahrt. Die bei 130°C getrockneten Salze nach 4.2.1. wurden mit dem Wasser nach 4.2.2. zu 1N Lösungen gelöst und der pH-Wert mit Hilfe einer Glaselektroden-Einstabmesskette und dem pH-Meter 35 (Knick) auf pH 7,00 eingestellt (mit verdünnter NaOH, KOH, CsOH, und $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Die Ba^{2+} -Lösung wich um etwa 3 o/o von der Normalität 1 ab und wurde komplexometrisch mit Hilfe einer Mikroburette und 0,01N AEDTA-Lösung eingestellt. Aus diesen Stammlösungen* durch Verdünnen mit volumetrisch abgemessenen Wasseranteilen her.

4.2.4. Eichlösungen für Flammenanalysen und Atomabsorption.

Es wurden 0,02 N Eichlösungen aus NaCl- und AlCl-Lösungen ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Ba}$) in dicht schliessenden Polyäthylenflaschen aufbewahrt. Hierbei betrug die Konzentration des in der Lösung zu bestimmenden Ions 5,10,15, 20,30,40,50, 60,100,150,200,250,300,350,400 ($\mu\text{Val}/1$).

Der Differenzbetrag zur Gesamt-Normalität von 0,02N besteht jeweils aus Überschussionen nach 4.4.

4.3. Ionenaustauscher Chabsit

4.3.1. Gewinnung. Eine Druse (10 cm $\emptyset$) mit Chabasit aus Rübendörfel bei Bad Ausgig/Böhmen wurde mechanisch zerkleinert. Die isolierten Kristalle waren farblos und wiesen einen gelblichen Überzug von Eisenoxiden auf (89), der sich abwaschen liess. Die Kristalle waren stark von Sprüngen durchsetzt (30,70). Bruchstücke wurden mit Korundpapier auf etwa 3 mm $\emptyset$ geschliffen und zur weiteren Abrundung davon 50 Stück in dem mit Korundpapier ausgekleideten Edelstahlbehälter, einer Retsch-Kugelmühle, mehrere Tage bei

*) ... stellte man die verwendeten Mischlösungen ...

einer Drehzahl von 300 U/min behandelt. Infolge geringerer mechanischer Festigkeit der mit Kalkgestein und anderen Zeolithen wie Gmelinit und Phillipsit verwachsenen Kristalle brachen diese während des Rundschleifens. Da nur die intakten Kugeln mit etwa 0,6 mm $\emptyset$ als Probe verwendet werden können, erschien uns diese Probenherstellung zweckmäßiger als das Auslesen des tauben Gesteins nach (11,18,31,34) und ebenfalls die Verwendung von Kristallbruchstücken anstatt Kugeln (18,91,110). Die Chabasit-Kugeln wurden mehrfach mit entionisiertem Wasser gewaschen. Unter dem Mikroskop konnten im Auflicht die erwähnten Sprünge beobachtet werden ^{*)} (s. Abb. 20b). Abb. 20 c. zeigt die erwähnten Sprünge und eine zerklüftete Oberfläche. Abb. 20 d und 20 e stellen die 300 bzw. 1000 fache Vergrößerung dar.

4.3.2. Probenvorbereitung. Für jede kinetische Versuchsreihe wurden etwa 200 Kugeln eingesetzt, entsprechend etwa 150 mg luftfeuchtem Chabasit. Versuche ergaben, dass verschiedene Kationen wie Ca^{2+} , Ba^{2+} aus frisch präpariertem Material zunächst nur teilweise austauschbar waren. Es ist daher unerlässlich, vor Beginn jeder Versuchsreihe den Chabasit in eine definierte, homoionische Form zu überführen. In Anlehnung an Barrer (18) sowie Hoss und Roy (89) wurde daher jede Charge von etwa 200 Chabasitkugeln in einem 100 ml Jenaer Glaskolben mit neutraler 1N NaCl-Lösung unter häufigem Umschütteln vier Wochen lang bei 90°C gehalten und die überstehende Lösung während dessen 6-7 mal erneuert. Um konstante Ionenaustauschkapazitäten zu erhalten, mussten die Proben anschliessend noch mehrmals in die K^+ - sowie Na^+ -Form umbeladen werden. Dies ist nur teilweise in Übereinstimmung mit den Befunden von Barrer u.a. (18), die mit radioaktiven Natrium 22 keine weitere Na^+ -Aufnahme feststellen konnten.

4.4. Bestimmung der Gegenionen im Ionenaustauscher.

Das analytische Problem liegt darin, die Menge der ausgetauschten Gegenionen in der Lösung einem hundert bis hunderttausendfachen Fremdionenüberschuss an Alkali- oder Bariumionen zu bestimmen. Jede kinetische Versuchsreihe lieferte Lösungen folgender Zusammensetzung:

*) Für die Lichtmikroskopaufnahmen bedanken wir uns bei Herrn Dr. A. Luz der Abteilung experimenteller Pathologie des Instituts für Biologie der GSF.

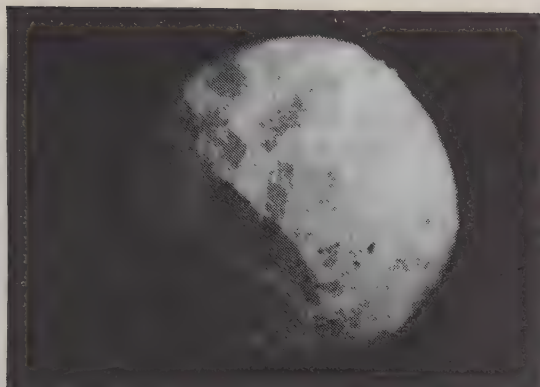


Abb. 20b. Lichtmikroskopaufnahme einer Chabasitkugel, $\varnothing$ 0,6mm.

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme * einer Chabasitkugel (s.unten).



Abb. 20c. Raster-Elektronenmikroskop Aufnahme der verwendeten Chabasitkugel, 100 fache Vergrößerung. LWU München.

* Die S E I Aufnahmen wurden im LWU-Laboratorium für Werkstoffuntersuchung G.m.b.H. München von Frl. Strauss ausgeführt. Das Gerät von der Firma JEOL Typ JSM-U3 hatte bei Goldbedampfung des Chabasits ein Auflösungsvermögen von 200 Å .

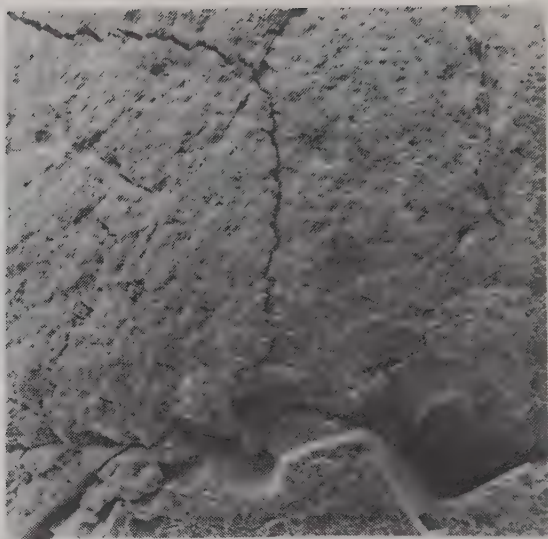


Abb. 20d . Raster-Elektronenmikroskop Aufnahme der verwendeten Chabasitkugel, 300 fache Vergrößerung der zentralen Bruchstelle. LWU München.

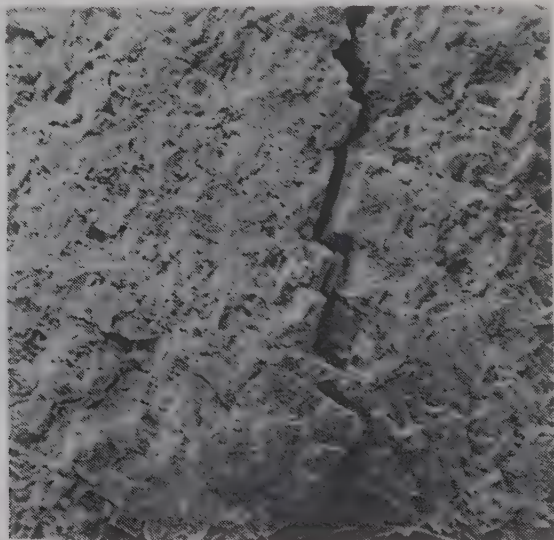


Abb. 20e. Raster-Elektronenmikroskop Aufnahme der verwendeten Chabasitkugel, 1000 fache Vergrößerung des senkrechten Sprunges ($d = 2\mu$).
LWU München.

Natrium neben Kaliumüberschuss , Kalium neben Natriumüberschuss ,
Natrium neben Cäsiumüberschuss , Cäsium neben Natriumüberschuss ,
Natrium neben Bariumüberschuss und Barium neben Natriumüberschuss. Der
Gehalt der Alkaliionen Na, K, Cs wurde über Atomemission in der Knallgas-
flamme (O_2/H_2), Barium durch Atomabsorption in der N_2O/C_2H_2 -Flamme bestimmt.

4.4.1. Flammenemission. Zur Optimierung der Bestimmung von Na, K, Cs
durch Flammenemissions-Spektrophotometrie in der H_2/O_2 -Flamme mit Turbulenz-
brennern unterschiedlicher Kapillarendurchmesser (Firma Beckman "medium"
und "large") wurden folgende Parameter untersucht: Durchsatz der Gasströme
an den Ringspalten des Turbulenzbrenners, Geschwindigkeit der angesaugten
Lösung, Konzentration der Lösung und Justierung der Flamme. Der Photostrom
war der Konzentration des zu bestimmenden Ions bis zu einer Gesamtionen-
konzentration von maximal etwa 20 mVal/l proportional. Daher wurden alle
zu bestimmenden Lösungen und Eichlösungen (4.2.4.) mit entionisiertem
Wasser entsprechend verdünnt. Alle Bestimmungen wurden bei einem H_2 -Druck
von 0,1 atm, O_2 -Druck von 1,9 atm, voll geöffnetem Verstärker, kleiner
Spaltbreite, konstanter Lösungsmenge in der Quarzschale und bei mechanischer
Gasnachregulierung ausgeführt.

Um Salzausscheidungen im Zerstäubersystem zu verhüten und den Untergrund
korrigieren zu können, saugte man zur Reinigung des Brenners ausreichende
Mengen entionisiertes Wasser an. Die in Polyäthylenflaschen aufbewahrten
Lösungen wurden jeweils 10 mal bestimmt und Eichkurven aufgestellt. Dabei
wurde der höchste Punkt der Eichkurve auf 100 o/o Schreiberausschlag
festgestellt.

4.4.2. Atomabsorption. Die Bariumbestimmung erfolgte durch Atom-
absorption in der N_2O/C_2H_2 -Flamme. Die damit erzielte hohe Temperatur von
etwa $3000^{\circ}C$ ist notwendig, da erst hier die Bariumverbindung genügend
(ca. 85 o/o) atomisiert ist, andererseits beginnt hier bereits die
Ionisierung. Es wurde mit der Wellenlänge von $5535,5 \text{ \AA}$ (Übergang $6 P^{\circ}$ zu
 $6 S^2$) gearbeitet. Die Eichung erfolgte mit wässrigen $BaCl_2$ Eichlösungen.
Bei vorgegebenem N_2O -Druck wurde der C_2H_2 -Druck so geregelt, dass eine
optimale Anzeige erreicht wurde. Die Zeitkonstante betrug 16 sec, die
Extinktionspreizung war 10. Die erreichte Nachweisgrenze für Barium betrug
etwa 0,1 ppm oder 1 $\mu\text{Val/l}$.

4.5. Wassergehaltsbestimmung des Ionenaustauschers

Der Wassergehalt des Ionenaustauschers wird durch Zentrifugieren bei einer Wasseraktivität von $a_W = 1$, d.h. 100 o/o Luftfeuchte bestimmt. Dem liegt das Prinzip zugrunde, dass bei gleichen Zentrifugierzeiten mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit und damit steigender Zentrifugalkraft das Überstehende, sowie das zwischen den Körnern sich befindende Wasser und dann das im Zeolith gebundene Wasser abgeschleudert wird. Nach der Zentrifugierung wird das Gewicht der Proben als Funktion des Quadrates der Drehzahlen aufgetragen. Daraus ergeben sich zwei Geraden unterschiedlicher Neigung. Der Schnittpunkt der Geraden kennzeichnet das Ende des Abtransportes des Überstehenden Wassers und den Beginn der Entfernung des gebundenen Wassers. Die am Schnittpunkt gefundene Wassermenge entspricht somit dem Wassergehalt des Zeoliths bei $a_W = 1$.

Zur Überprüfung dieser Methode, die ohne Messtandard auskommt, wendet man die doppelte Zentrifugierdauer an. Hierbei wird der Knickpunkt der Geraden bereits bei der halben Zentrifugalkraft erreicht.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurden ein bis zwei Gramm voll hydratisierter Proben verschiedener Beladungsformen der Korngrösse 0,2 - 0,5 mm in Plexiglasskülen gefüllt. Diese wurden in dicht verschlossenen Aluminiumhülsen 5 und 10 min zentrifugiert, und in einem abgeschlossenen Wägeglas gewogen. Für den nächsten Zentrifugierungsversuch wurden Sküle und Austauscher wieder in die Aluminiumhülse gesteckt, 1 ml Wasser aus einer Konstriktionspipette zugegeben und verschlossen. Die konstanten Umdrehungsgeschwindigkeiten lagen zwischen 200 und 4000 U/min. Die Temperatur des Zentrifugenraumes konnte durch Kühlung des durch die Zentrifuge zirkulierenden Luftstromes mit Trockeneis auf etwa 1 - 2°C konstant gehalten werden. Das Kontrollthermometer war an der Luftaustrittsöffnung der Zentrifuge installiert. Nach Beendigung der Zentrifugierungsversuche und Wägung wurden die Proben in Wägegläsern in einem Muffelofen 12 Stunden auf 600°C erhitzt. Aus der Wägung der in einem Exsiccator über Pentoxid und im Vakuum abgekühlten Proben erhielt man deren Trockengewicht. Die Differenz der Gewichte des wasserhaltigen Austauschers nach dem Zentrifugieren und dem dazu gehörenden Trockengewicht ergibt die im Austauscher enthaltene Wassermenge bei der entsprechenden Umdrehungsgeschwindigkeit (Abb. 56 - 66).

4.6. Messungen des Ionenaustausch-Gleichgewichtes

4.6.1. Vorbereitung. In der Glasapparatur nach 4.1.1. konnte nach Zirkulation von thermostatisiertem Wasser mit einer Geschwindigkeit von etwa 7 Litern pro Minute keine Temperaturdifferenz zwischen den verschiedenen Teilen der Apparatur festgestellt werden d.h. die Temperaturkonstanz der Apparatur war $< \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Die leere Säulenapparatur hatte bei einer Füllhöhe von 12 cm Austauschlösung eine Säulenkapazität von etwa $0,0017 \text{ mVal K}^{+}$, $0,0012 \text{ mVal Cs}^{+}$, sowie $< 0,0001 \text{ mVal Ba}^{2+}$. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Ionenaustauschkapazität der leeren Glasapparatur von der Kontaktzeit mit der Kaliumaustauschlösung gemessen. Nach Abb. 24 wird erst nach mehr als 300 min ein Sättigungswert der Glasoberfläche erreicht.

Nach dem Absaugen bleiben etwa 0,4 ml Austauschlösung oberflächlich adsorbiert, das entspricht 5 o/o der ausgetauschten Gegenionen. Da Wasser von pH 5,5 bei Langzeitversuchen bereits eine geringfügige Hydrolyse des Chabasit verursachte, wurde mit möglichst wenig Wasser gewaschen. Mit 100 ml konnte der anhaftende Elektrolyt praktisch vollständig entfernt werden.

Das zu untersuchende System konnte nicht gerührt werden, da der Chabasit mechanisch zu instabil ist und bei Rührung einen zu starken Abrieb auf der Glasfritte ergab. Die Durchmischungs- und Überschussbedingung kann aber trotzdem als befriedigend erfüllt angesehen werden, da durch das Zutropfen der frischen Lösung mit konstanter Geschwindigkeit aus etwa 20 cm Höhe auf den ebenfalls konstant gehaltenen Lösungsstand von etwa 1 cm, ein ausreichendes Rühren der Lösung (Aufwirbeln des Austauschers nach Aufprall des Tropfens) gewährleistet ist. Das zeigten einige Vergleichsversuche mit mechanischem Rühren.

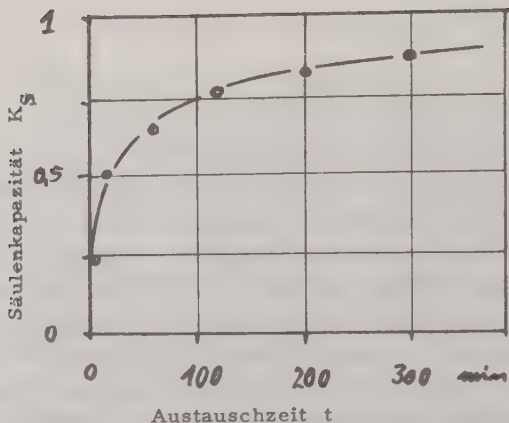


Abb. 24 Zeitliche Abhängigkeit der Ionenaustauschkapazität K_S der leeren Säule für Na^+ -Ionen beim Austausch $\text{Na}^+ - \text{K}^+$.

4.6.2. Arbeitsanleitung. Es wurden jeweils 150 mg lufttrockener Kugeln (etwa 200 Stück) des nach 4.3.2. bearbeiteten Chabasits in die Säule der Apparatur nach 4.1.1. eingefüllt und vor Beginn der eigentlichen Messungen mehrmals mit 1 N Salzlösungen (nach 4.2.3.) erschöpfend umbeladen. Die auszutauschenden Lösungen wurden zu Beginn der Messung jeweils sehr rasch zugegeben. Da kein mechanischer Rührer angebracht werden durfte, wurde in der Säule mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit der Austauschlösung gearbeitet. Die Lösungszugabe erfolgte mit einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 1 ml/h. Die Versuchstemperatur betrug $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. In der Säule wurde ein konstanter Lösungsstand von etwa 1 cm Höhe einreguliert. Zur Beendigung des Ionenaustausches wurde die Austauschlösung rasch mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und gleichzeitig, unter fortgesetztem Absaugen, Waschwasser eingespritzt. Nach jedem Versuch wurde die gesamte Säulenapparatur einschließlich dem Austauscher sorgfältig mit entionisiertem Wasser gespült.

4.6.2.1. Bestimmung der Austauschkapazität. Zur Charakterisierung des Chabasitmaterials wurde die Gerüstionenaustauschkapazität nach (49) herangezogen. Etwa 300 mg (Trockengewicht) des nach 4.3.2. vollständig in die Na^+ -Form überführten Chabasits wurden nach 4.6.3. im Säulenverfahren mit 40 ml 1 N KCl-Lösung (pH 7,0) bei $70-80^\circ\text{C}$ innerhalb von 24 Stunden in die K^+ -Form übergeführt und die in die Lösung ausgetauschten Na^+ -Ionen flammenphotometrisch bestimmt. Die Bestimmung erfolgte an der gleichen Probe mehrmals hintereinander. Anschliessend wurde die in die K^+ -Form überführte Probe bei 600°C 12 Stunden ausgeheizt. Aus dem erhaltenen Trockengewicht und der Menge der ausgetauschten Na^+ -Ionen kann man mit Hilfe der Korrekturformel in (49) die Gerüst-Ionenaustauschkapazität für Chabasit in [mVal/g trockenes Gerüst] berechnen.

Analog werden die Kapazitäten für Cs^+ und Ba^+ -Ionen bestimmt.

4.6.2.2. Bestimmung der Ionenaustausch-Isothermen. Zur Messung der Ionenaustausch-Isothermen wurden die Chabasit-Proben nach 4.6.2.1. mit Lösungsgemischen von Na^+/K^+ , Na^+/Cs^+ und $\text{Na}^+/\text{Ba}^{2+}$ mit stigendem Äquivalent-Molenbruch für K^+ , Cs^+ bzw. Ba^{2+} ins Gleichgewicht gebracht und nach anschliessender Umbeladung in die Na^+ -Form die Menge dieser Ionen im Austauscher bestimmt. Der Quotient dieser Menge mit der zugehörigen Ionenaustauschkapazität dieser Probe stellt den erreichten Molenbruch des betreffenden Ions im Austauscher dar. Als Ionenaustausch-Isotherme wird der Äquivalent-Molenbruch des Ions im Austauscher gegen denjenigen in der Lösung aufgetragen. Jeder Punkt der Ionenaustausch-Isotherme wurde 2-3 mal gemessen. Da die Ionenaustauschkapazität der Proben mit der Anzahl der Umbeladungen langsam abnimmt, wurde die Ionenaustausch-Kapazität vor und nach jeder kinetischen Messung für die jeweilige Probe gesondert bestimmt.

4.6.2.3. Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten. Das zur Bestimmung der rationalen Selektivitätskoeffizienten, S_B^A nach Gl. (59) erforderliche Verhältnis $\bar{y}_A/\bar{y}_B$ entnimmt man den Ionenaustausch-Isothermen nach 4.6.2.2. Durch Ersatz der Äquivalent-Molenbrüche der Ionen in der Lösung durch die entsprechenden Aktivitäten ergibt sich der korrigierte rationale Selektivitätskoeffizient.

4.7. Kinetische Messungen.

4.7.1. Arbeitsanleitung. Lag von seiten der Versuchsdurchführung bei den Gleichgewichtsmessungen das Hauptaugenmerk auf der vollständigen Abtrennung des Elektrolyten von der festen Austauscherphase, so kommt bei den kinetischen Untersuchungen noch die Erfassung definierter Zeitpunkte für Versuchsanfang und -ende hinzu.

Die Austauschzeit wurde in der Weise festgelegt, dass der Versuchsbeginn das erstmalige Auftreffen der Austauschlösung auf den feuchten Austauscher und das Versuchsende das Auftreffen des Wassers und gleichzeitiges Abtrennen der Lösung darstellt.

Zunächst wurden die Proben mit 1 N Lösungen durch eine Gleichgewichtsreaktion in eine bestimmte Anfangsbeladung Q_0 überführt. Für die integralen Austauschmessungen war die Anfangsbeladung eine homoionische Form der Ionen Na, K, Cs, oder Ba, für die differentielle Austauschmessungen bestand diese aus einer Na, A Mischform mit $A=K^+, Cs^+, Ba^{2+}$. Zur Messungen der Kinetik der integralen Austauschreaktion wurde dazu eine 1 N Lösung eines Rein-Elektrolyten verwendet. Zur Untersuchung der differentiell kleinen Austauschreaktionen diente ein Lösungsgemisch der Ionen Na, A, aber auch ein Reinelektrolyt wenn der Austausch z.B.

von $\bar{Y}_A = 1,0$ nach $\bar{Y}_A = 0,9$ verlief. Diese Lösungen bewirkten nach der Kontaktzeit t Umbeladungen an A-Ionen im Austauscher, die mit Q_t bezeichnet werden. Sie gehen im Gleichgewicht ($t = \infty$) in Q_∞ über. Q_0 , Q_∞ und Q_t im Austauscher werden durch Elution mit 40 ml Elutionsmittel und anschliessender Analyse des Eluats bestimmt. Tauscht man mit einer 1 N NaCl Lösung aus, so kann die Menge an A-Ionen direkt in der ausgetauschten Lösung bestimmt werden. Die Umbeladung durch Reinelektrolyten erfolgte entweder in die Na^+ - oder A-Form, so dass die Differenz der A-Ionenmenge und A-Ionenkapazität möglichst klein wird. Dieses Verfahren ist zwar genau, aber sehr zeitraubend. Da die Ionenmengen Q_0 , Q_∞ und Q_t jeweils als Differenzen in den Quotienten zur Bildung des Umsatzbruchteiles eingehen s. Gl. (8), muss auf eine möglichst grosse Genauigkeit der Bestimmung der differentiell kleinen Umladungen grösster Wert gelegt werden. Zum Beispiel erfordert die Gleichgewichtseinstellung von Q_0 und Q_∞ mit Na, Cs und Na, Ba-Lösungsgemischen bei 25°C, sowie die Umbeladung zurück in die homoionischen Austauschformen mit 1 N NaCl bzw. CsCl bzw. $BaCl_2$ Lösungen zur Bestimmung der zugehörigen A-Ionenmengen für jeden Messpunkt der Zeit-Umsatzbruchteilkurven in beiden Fällen mindestens 7 Tage! (22).

Eine analoge Austauschdauer liegt natürlich bei den Messungen der Cs- und Ba-Kapazitäten vor (22,30), die vor und nach den kinetischen Messungen einer jeden Umsatzkurve, aus Gründen der Kapazitätsabnahme des Austauschers und dessen Berücksichtigung in der Veränderung der Lage des Austauschintervalles (s. Pfeillänge (46) in Abb. 44, 45, 46,) und der Veränderung des Selektivitätskoeffizienten, gemessen wurde. So beansprucht jeder Punkt der Na, Cs und Na, Ba-Umsatzbruchteil-Zeitkurve eine Messdauer von 3-4 Wochen und jene der Na-K Kurve etwa 3 Tage.

4.7 2. Messung des integralen Ionenaustausches. Als erste kinetische Messung wurde in jedem der drei untersuchten Austauschsysteme $Na^+ - K^+$, $Na^+ - Cs^+$, $Na^+ - Ba^{2+}$ die in der homoionischen Na^+ -Form vorgelegte Probe mit 40 ml 1 N Reinelektrolyt der Ionen $A = K^+$, Cs^+ , Ba^{2+} bei durchströmender Lösung (s. 4.6 2.) behandelt. Nach einer bestimmten Zeit t wird der Austausch von Na^+ gegen A unterbrochen. Die in der Zeit

t in die Lösung ausgetauschten Na^+ -Ionen Q_t befinden sich jetzt im Eluat neben einem Überschuss an A-Ionen und werden direkt bestimmt. Diese Na^+ -Ionenmenge Q_t ist aber äquivalent der A-Ionenmenge, die aus der Lösung in den Austauscher aufgenommen wurde.

Der mit A-Ionen teilbeladene Austauscher wurde durch 1 N Na^+ -Reinelektrolyt wieder in die homoionische Na^+ -Form überführt und verschiedene Zeitspannen erneut im Kontakt mit 1 N A-Reinelektrolyten gebracht. Dieser Folge von zunehmenden Kontaktzeiten t war eine Folge von zunehmenden, ausgetauschten Na^+ -Ionenmengen Q_t zugeordnet. Durch Bildung des Quotienten Q_t/Q_∞ nach Gl. (8), worin Q_∞ die gesamte im Gleichgewicht durch A-Ionen ersetzbare Na^+ -Ionenmenge bedeutet (A-Ionenkapazität), ergibt sich der zugehörige Umsatzbruchteil U. Die graphischen Darstellungen der U-t Diagramme finden sich in Abb. 26, Abb. 27 und Abb. 28. Bei Vorgabe des Austauschers in der homoionischen A-Form und Anwendung von 1 N NaCl Reinelektrolyt in einer ähnlich zeitlich festgelegten Weise erhält man analog die Umsatzbruchteil-Zeit-Kurve der entsprechenden Rückreaktion.

4.7.3. Messung des differentiell kleinen Ionenaustausches.

Zunächst wurden die Proben mit den Lösungsgemischen, die auch für die Aufnahme der Ionenaustausch-Isothermen (4.6.2.2.) benutzt werden, in eine bestimmte Gleichgewichts-Anfangsbeladung Q_0 der Na, A-Form überführt. Q_0 kennzeichnet die Menge der im Austauscher bei dieser Beladung enthaltenen A-Ionen.

Zur Ausführung der kinetischen Messung wurde, wenn sich das Austauschintervall von z.B. $\bar{y}_i = 0,9$ nach $\bar{y}_i = 1$ erstreckt, für $i = \text{Na, K, Cs, Ba}$ (s. 4.6.1.) ein Lösungsgemisch oder auch Reinelektrolyt, herangezogen, das nach der Ionenaustausch-Isothermen im Gleichgewicht eine Änderung des Äquivalent-Molenbruches $\bar{y}_A$ von etwa 10 o/o (= differentiell kleines Austauschintervall) ergeben würde. Die bei dieser Zusammensetzung der Lösung im Austauscher im Gleichgewicht ($t = \infty$) enthaltene A-Ionenmenge Q_∞ wird ebenfalls durch Elution mit 1 N NaCl Lösung bestimmt. Die Differenz $Q_\infty - Q_0$ stellt den Bereich des differentiellen Konzentrationsintervalles dar. Man belässt die Lösung, die für $t = \infty$ die Menge Q_∞ an A-Ionen in den Austauscher befördern kann, nur eine bestimmte Zeit t bei strömender Lösung in Kontakt mit dem mit Q_0 vorbeladenen Austauscher. Nach Unterbrechung des Austausches bestimmt man die zusätzlich zur A-Ionenmenge Q_0

in dieser Zeit t aufgenommene weitere A-Ionenmenge. Dadurch erhält man die gesamte A-Ionenmenge Q_t , die sich im Austauscher befand. Durch Bildung der Differenz $Q_t - Q_o$ ergibt sich die während der Zeit t aufgenommene A-Ionenmenge. Der Quotient aus dieser Differenz $Q_t - Q_o$ mit der Differenz $Q_{\infty} - Q_o$ stellt schliesslich den Umsatzbruchteil U dar, der innerhalb der Zeit t in dem gewählten differentiellen Austauschbereich erreicht worden ist. Durch analoge Versuchsausführung d.h. Vorbeladung des Austauschers und Anwendung der Lösung mit der man im Gleichgewicht Q_{∞} erreicht, wird bei einer anderen Kontaktdauer t' und anschliessender Bestimmung der $Q_{t'}$ A-Ionenmenge durch NaCl Elution und Quotientbildung $\frac{Q'_{t'} - Q_o}{Q_{\infty} - Q_o}$ ein weiterer Punkt der Zeit-Umsatzbruchteilkurve ermittelt. Die graphische Darstellung findet sich in den Abb.29 bis Abb.43.

5. Ergebnis

5.1 Kapazität des Chabasites für Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} .

Aufgrund der chemischen Elementaranalyse s.4.3.1. kann die analytische Ionenaustauschkapazität K_{an} (49.84,85) für den Austausch aller Kationen angegeben werden, sie beträgt: in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben (6).

$$K_{an} = 4,55 \left[\frac{mVal}{g \text{ tr (Na,K,Ca,Ba)-Chabasit}} \right]$$

Nach Abzug der Alkali- und Erdalkali-Aequivalente ergibt sich hierfür die Gerüstkapazität (=Backbone capacity) (49) zu:

$$K_o = 5,2 \left[\frac{mVal}{g \text{ tr Gerüst}} \right]$$

Aus unseren Messungen siehe 4.3.3.2. ergibt sich die Gerüstkapazität, nach der Formel (49)

$$K_o = \frac{K_r^{Na}}{1 - K_r^{Na} \cdot \frac{AeQ_{Na}}{10^{-3}}} \left[\frac{M \text{ Val}}{g \text{ tr Gerüst}} \right] \quad (58)$$

aus der reinen Na-K Austauschkapazität (49,54)

$$\text{zu: } K_o = 4,7 \left[\frac{m \text{ Val}}{g \text{ tr Gerüst}} \right]$$

Nimmt man an, dass die 5 Mol o/o Erdalkali nicht austauschbar sind (22,18) so wurde eine maximale Zahl der Ionen ausgetauscht.

Zur Darstellung der Messergebnisse der Gleichgewichts- und kinetischen Messungen genügt jedoch die Angabe der Beladungswerte der Proben. Bei jeder Probe wurde festgestellt, dass der Beladungswert mit der Anzahl der Messungen abnahm (s. Spalte 1 der Tabellen 4-14).

Die Ursachen hierfür können sein:

1. Blockierung der aktiven Zentren durch Anreicherung nicht austauschbarer Ionen
2. mechanischer Abrieb des Austauschmaterials an der Fritte
3. Hydrolyse der Al-Ionen

Infolge der Verwendung reiner Substanzen (Salze und entionisiertes Wasser) ist 1. auszuschließen.

Am Beispiel der K-Probe wurde in der Tat nach Beendigung der Versuche 15 o/o weniger Material unter gleichen Bedingungen gefunden. Die Abnahme des Beladungswertes ist also trotz Vermeidung eines Rührmechanismus in der Hauptsache auf 2. zurückzuführen. Die restlichen 6 o/o dürften von der Hydrolyse 3. herrühren (6,19,22,44,91).

Der Beladungswert der Cs-Probe nahm um 7,3 o/o, jener der Ba-Probe um 5,5 o/o gegenüber dem Anfangswert ab. Da mit der K-Probe etwa 3 mal so viele Messungen ausgeführt wurden als mit der Cs- oder Ba-Probe, folgt, dass die Ba-Form nicht so leicht hydrolysiert wird wie die Alkaliformen. Cäsium konnte nur zu 77 o/o (22) die austauschbaren Na-Ionen ersetzen, bei Barium war ähnlich K der Austausch vollständig (22,18).

5.2. Kinetik der vollständigen Umbeladungen

Die Umsatzwerte für die vollständige Umbeladung nach steigenden und fallenden $\bar{Y}_A$ mit A = Kalium, Cäsium und Barium Ionen wurden in Abb. 26, 27 und 28 gegen die Austauschzeit t dargestellt; sie ist auch aus Spalte 5 der Tabellen 4-14 zu entnehmen.

5.3. Kinetik differentiell kleiner Umbeladungen

Die Umsatzwerte in Abhängigkeit von der Austauschzeit der differentiell kleinen Umbeladungen für zu- und abnehmende $\bar{Y}_A$ mit A = K, Cs, Ba aufgliedert in die einzelnen Konzentrationsintervalle sind in den Abb. 29-43 eingezeichnet (s. auch Spalte 2 und 5 der Tabellen 4-14). Die erste differentiell kleine Umbeladung in Tabelle 4 oder Kurve II in Abb. 29 wurde nach einer Reihe von Messungen wiederholt (s. Tabelle 6 oder Kurve III in Abb. 29).

Man erkennt eine leichte Zunahme der Austauschgeschwindigkeit, die jedoch an der Grenze des Fehlerbereiches liegt.

In den Abb. 44,45 und 46 ist die Halbwertszeit $t_{1/2}$ als Mass der Austauschgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Aequivalent-Molenbruch $\bar{\gamma}_A$ der A-Ionen im Austauscher aufgetragen (s. auch Spalte 6 der Tabellen 4-14). Diese Methode ist gerechtfertigt, da keine Überschneidungen der Umsatzkurven (s. Abb. 26-43) vorkommen. Die Länge der Pfeile gibt den Bereich der Austauschintervalle wieder.

5.4. Ionenaustauschisothermen

In den Abb. 47,48 und 49 sind die Aequivalent-Molenbrüche $\bar{\gamma}_A$, mit $A = K, Cs$ und Ba , der A-Ionen im Austauscher gegen jene in der Lösung γ_A aufgetragen. Jeder Punkt der Ionenaustausch-Isotherme ist bezogen auf den zugehörigen A-Beladungswert, der zu diesem Zeitpunkt vorlag (s. 5.1. und 3.2.2.).

5.5. Selektivitäts- und Aktivitätskoeffizienten

Aus den Aequivalent-Molenbrüchen $\bar{\gamma}_A$ und $\bar{\gamma}_B$ und γ_A und γ_B , mit $A = K, Cs, Ba$ und $B = Na$ -Ionen, (Spalten 1-4 der Tabellen 15,16 und 17) wurden die rationalen Selektivitätskoeffizienten S_B^A errechnet (Spalte 5 der Tabellen 15,16,17) nach der Gleichung:

$$S_B^A = \frac{\bar{\gamma}_A^{z_B} \gamma_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_B^{z_A} \gamma_A^{z_B}} \quad (59)$$

Die rationalen Selektivitätskoeffizienten S_B^A wurden als Funktionen von $\bar{\gamma}_A$ im logarithmischen Masstab in Abb. 50 dargestellt.

Die Grundlage der Gewinnung der für die Kinetik wichtigen Gradienten der thermodynamischen Aktivitätskoeffizienten $\bar{f}_\pm$ der Austauscherphase der Gl. (24), (30) und (31) ist die Kenntnis des Verlaufes des korrigierten Selektivitätskoeffizienten $S_{Na,corr}^A$ (141).

Diesen erhält man aus S_{Na}^A und den Aktivitätskoeffizienten der Lösung, da diese als unterschiedliche Entrinnungstendenz der Elektrolyte der Lösung eine scheinbare Selektivität des Austauschers vortäuschen (125).

$$S_{Na,corr.}^A = S_{Na}^A \frac{f_{+Na}^{z_A}}{f_{\pm A}^{z_{Na}}} = S_{Na}^A \frac{f_{+NaCl}^{z_A(z_{Na}+z_{Cl})}}{f_{\pm ACl}^{z_{Na}(z_A+z_{Cl})}} \quad (60)$$

mit $f_{\pm}^i$ = die Aktivitätskoeffizienten der Ionen $i = A, Na$, die für sich nicht definiert sind, in der Form des Quotienten wie in Gl. (60) jedoch schon; $f_{\pm iCl}^i$ = die Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte der Mischlösung bei gleicher Anionenart. Da nur die Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte messbar sind, wird daher der Verlauf von $S_{Na,corr.}^A$ nach dem zweiten Quotienten der Gl. (60) errechnet. (7,18,121,139).

Die Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte wurden aus den Gleichgewichtsdaten isopieterischer Dampfdruckmessungen von Robinson (127-129) u. a. (130,131) errechnet. Allgemein liegt den Näherungsgleichungen die Harned Regel (57,106,127-131) zugrunde. Diese wird jedoch bei der Na-K Lösung durch ein quadratisches Glied in der Gleichung der Referenzlösung, hier immer die NaCl-Lösung, ergänzt.

a) Für 1:1 Elektrolyte mit konstanter Gesamtkonzentration lauten die Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten mit $A = \text{Kalium und Cäsium}$.

$$\log f_{-ACl}^+ = \log f_{-ACl}^{o+}(m) - \alpha_{ACl}(m) m_{NaCl} \quad (61)$$

$$\log f_{-NaCl}^+ = \log f_{-NaCl}^{o+}(m) - \alpha_{NaCl}(m) m_{ACl} + (-\beta_{NaCl} m^2_{ACl}) \quad (62)$$

f_{-ACl}^+ = AK des Elektrolyten ACl in einer Lösung mit der Gesamtkonzentration der Molalität m , wobei $m_{ACl} = \gamma_A m$ der Elektrolytanteil ACl und $m_{NaCl} = (1 - \gamma_A) m$ der des Elektrolyt NaCl ist.

f_{-NaCl}^+ = AK des Elektrolyten NaCl in der gemischten Lösung

$f_{-ACl}^{o+}(m)$ = AK des Elektrolyten ACl in einer Lösung, die nur ACl enthält bei gleicher Molalität m

$f_{-NaCl}^{o+}(m)$ = AK des Elektrolyten NaCl in einer Lösung die nur NaCl bei derselben Molalität enthält.

b) Für 1:2 Elektrolyte gelten für die AK formal ähnliche Gleichungen, die Terme sind jedoch anders definiert (130):

$f_{+\text{NaCl}}^{\circ} (I) = \text{AK der reinen NaCl Lösung bei der Gesamtionenstärke } I$
(s. Gl. (63)) des Lösungsgemisches (NaCl , BaCl_2)-Lösung (I von 1,020 bis 1,522); $f_{-\text{BaCl}_2}^{\circ} (I) = \text{AK der reinen BaCl}_2 \text{ Lösung bei der Gesamt-Ionenstärke des (NaCl, BaCl}_2\text{)-Elektrolytgemisches. } m_{\text{NaCl}}$ in der Bedeutung von I_{NaCl} : die Ionenstärke von Natriumchlorid im Gemisch, deren Wert identisch mit der Molalität des einwertigen Elektrolyten ist.

m_{BaCl_2} in der Bedeutung von I_{BaCl_2} : die Ionenstärke von Bariumchlorid im Gemisch, ergibt sich mit ν_1, ν_2 , den Molzahlen für Kation und Anion, und z_1, z_2 deren Wertigkeit:

$$I_{\text{BaCl}_2} = m_{\text{BaCl}_2} \cdot (\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2) \cdot 1/2 ; \quad (63)$$

d.h. die BaCl_2 Ionenstärke ist das 3-Fache des BaCl_2 -Molanteils des Gemisches.

Unter Berücksichtigung, dass die Normalität 1 für reine NaCl , KCl , CsCl und BaCl_2 -Lösungen nach dem Handbook of Chemistry and Physics 48 th Edition einer Molalität von 1,020; 1,031; 1,031; 1,045 und 0,5075 entspricht wurden sowohl die Parameter α_{ACl} und α_{NaCl} als Funktion der Gesamt-molalität bzw. Ionenstärke für (Na,Ba) Lösung als auch die $f_{+\text{ACl}}^{\circ}$ und m_{ACl} mit $i = \text{Na, K, Cs und Ba-Ionen}$ entsprechend umgerechnet.

Die nach Gl. (61) und Gl. (62) errechneten mittleren Aktivitätskoeffizienten einnormaler Elektrolyte wurden in den rechten Aktivitätsterm von Gl. (60) eingesetzt und die Werte gegen γ_A aufgetragen. Aus diesen Abb. 51a und 51b, c wurden die entsprechenden Beträge der Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten des zugehörigen Selektivitätskoeffizienten der Spalte 5 in Spalte 6 der Tabellen 16, 17, 18 eingetragen. Die Multiplikation nach Gl. (60) ergibt die korrigierten rationalen Selektivitätskoeffizienten $S_{B, \text{corr.}}^A$ in Spalte 7 der Tabellen 15, 16 und 17 die auch in graphischer Darstellung gegen $\bar{\gamma}_A$ den Äquivalent-Molenbruch der A-Ionen im Austauscher in Abb. 52 aufgetragen sind. Zur Bestimmung der AK der Ionen im Austauscher wendeten wir die Methode von Ekedahl u. a. (7.39, 69 - Gaines und Thomas (78) an, ähnlich (30, 79, 108, 116, 139).

Diese gilt dann, wenn keine Elektrolyt-invasion auftritt (8, 91, 103) s. auch (18, 28, 29). Dies sollte auch bei unseren Messungen mit 1 N Lösungen der Fall sein (24, 27, 31, 158, 105). Bei der Ableitung der Austauscher - AK geht man von der Gleichgewichtskonstante K

$$K = S_{B, \text{corr}}^A \cdot \frac{\bar{f}_A^{z_B}}{\bar{f}_B^{z_A}} \quad (64)$$

und der Gibbs Duhem Beziehung aus (7,69,57,78).

Nach Umformungen erhält man die Gl. für die Aktivitätskoeffizienten

$$\ln(\bar{f}_A)^{z_B} = - (z_A - z_B) \bar{\gamma}_B - \int (1 - \bar{\gamma}_A) d \ln S_{B, \text{corr}}^A \quad (65)$$

$$\ln(\bar{f}_B)^{z_A} = - (z_B - z_A) \bar{\gamma}_A + \int \bar{\gamma}_A d \ln S_{B, \text{corr}}^A \quad (66)$$

Gemäss der Wahl des Standard- und Referenzzustandes (7,28,57,138)

$$\ln \bar{f}_A = 0 \text{ für } \bar{\gamma}_A = 1$$

$$\ln \bar{f}_B = 0 \text{ für } \bar{\gamma}_B = 1$$

ergibt die partielle Integration:

$$\ln(\bar{f}_A)^{z_B} = - (z_A - z_B) \bar{\gamma}_B - (1 - \bar{\gamma}_A) \ln S_{B, \text{corr}}^A + \int_{\bar{\gamma}_A}^1 \ln S_{B, \text{corr}}^A d\bar{\gamma}_A \quad (33)$$

$$\ln(\bar{f}_B)^{z_A} = - (z_B - z_A) \bar{\gamma}_A + \bar{\gamma}_A \ln S_{B, \text{corr}}^A - \int_0^{\bar{\gamma}_A} \ln S_{B, \text{corr}}^A d\bar{\gamma}_A \quad (34)$$

Aus Gl. (34) und (33) wurden die Aktivitätskoeffizienten $\bar{f}_A$ und $\bar{f}_B$ der Ionen A und B im Austauscher im System Na-K durch numerische Integration in den Systemen Na-Cs und Na-Ba durch graphische Integration als Funktion des Äquivalent-Molenbruches $\bar{\gamma}_A$ bestimmt (s. Abb. 53, 54 und 55 und Tabellen 18, 19, 20).

5.6. Wassergehalt der homo- und heteroionischen Austauschformen

Die Messungen des Wassergehaltes der Misch- und Reinformen des Chabasit durch Zentrifugation sind in Abb. 56-66 in Abhängigkeit vom $1/4 \pi^2$ -ten Teil der Kreisbeschleunigung dargestellt. Die Messpunkte, die mit Sicherheit zu freiem und zu gebundenem Wasser gehören (= bei kleinsten und grössten Zentralbeschleunigungen), liegen mit guter Näherung auf Geraden. Die Schnittpunkte dieser Verbindungslinien für 5 und 10 Minuten Zentrifugation dauer stimmen recht gut überein, wodurch die Verwendbarkeit dieser Methode die ohne Messtandards auskommt bewiesen ist.

Die Ergebnisse der Wassergehaltmessungen sind in Abb. 67 dargestellt. Hierin ist aufgetragen einmal Gramm Wasser pro Gramm Chabasit-Trockengerüst in Prozenten, zum anderen die Anzahl der Wassermoleküle pro Gesamtkationenanzahl des Gerüsts als Funktion des Äquivalent-Molenbruches $\bar{Y}_A$ der Kationen $A = K^+$, Cs^+ und Ba^{2+} im Austauscher. Demgemäss kann das kleinere Na^+ Ion in der homoionischen Form mehr Wasser festhalten als das grössere K^+ und das etwa gleich grosse Ba^{2+} Ion (30) und das viel grössere Cs^+ Ion. (11, 20, 26). Diese Tatsache ist im stärkeren elektrischen Feld der kleineren Ionen begründet. Überraschend zeigt sich jedoch, dass (Na,K) und (Na,Ba) Mischbeladungen in bestimmten Konzentrationsbereichen stärker hydratisiert sind als die homoionischen Beladungsformen ähnlich (107, 73) an Austauscherharzen. Da das Wasser in drei verschiedenen Arten gebunden vorliegt, (160) werden Aspekte der Koordination im periodischen Feld des Austauschergerüsts entscheidend dafür verantwortlich sein (144). Die Hydratisierung der Na, Cs-Mischformen zeigen ebenfalls eine nicht lineare Abhängigkeit von $\bar{Y}_{Cs}$. Es sei auch hier angemerkt dass die "homoionische" Cs-Form d.h. $\bar{Y}_{Cs} = 1$ einer Beladung von 77 o/o entspricht. Demgemäss sind auch die heterionischen (Na,Cs) - Formen zu sehen. Dies gilt sowohl für 100 o/oige Feuchte (durchgezogene obere Kurven) als auch etwas abgeschwächt für Luftfeuchte (gestrichene untere Kurven). Angaben in der Literatur beschränken sich mit Ausnahme des natürlichen Chabsits auf homoionischen Formen bei Wasseraktivitäten, die unseren Messungen bei Luftfeuchte etwa 30-60 o/o entsprechen (20, 11, 30).

Tabelle 4

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [$\mu\text{Val/Prob}$]	Konz. Intervall $\gamma_K^0 \rightarrow \gamma_K^\infty$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget. Menge Q [$\mu\text{Val/Prob}$]	Umsatz- bruchteil U [%]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
408	0,0 $\rightarrow$ 1,0	0	0	0,00	330
		60	100	0,24	
		120	110	0,27	
		300	195	0,48	
		600	260	0,64	
		900	309	0,76	
		1800	360	0,885	
		2400	375	0,92	
		7200	404	0,985	
		10800	409	1,00	
		∞	408	1,00	
394	1,0 $\rightarrow$ 0,0	0	394	0,00	1070
		120	294	0,255	
		300	263	0,335	
		900	205	0,48	
		1200	192	0,515	
		3600	155	0,61	
		7200	114	0,71	
		∞	0	1,00	
391	1,0 $\rightarrow$ 0,985	0	391	0,00	78
		18	389,5	0,27	
		36	389	0,37	
		67	388,3	0,48	
		120	387,9	0,55	
		125	387,8	0,57	
		300	387	0,72	
		∞	385,4	1,00	

Tabelle 5

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [μVal/Prob]	Konz. Intervall $\gamma_{\text{K}}^{\text{--o}} \rightarrow \gamma_{\text{K}}^{\text{--oo}}$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget. Menge Q [μVal/Prob]	Umsatz- bruchteil U [%]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
384	0,881 → 0,837	0 23 62 122 182 360 ∞	338,2 333,7 331,5 329,7 328,6 327,0 321,4	0,00 0,265 0,40 0,505 0,57 0,67 1,00	116
384	0,779 → 0,716 $\Sigma C_i = 0,9N$	0 21 49 94 183 186 360 ∞	299 294,6 292,2 290,1 288 287,4 285,8 278,1	0,00 0,21 0,325 0,425 0,525 0,53 0,635 1,00	153
379	0,517 → 0,0	0 19 49 123 360 600 1200 ∞	195,9 179,8 160,1 147,9 126,0 115,3 94,0 0	0,00 0,085 0,18 0,265 0,36 0,41 0,52 1,00	1100
379	0,0 → 0,517	0 21 65 120 390 720 ∞	0 41,5 60,5 71,3 98,0 118,0 195,9	0,00 0,21 0,31 0,365 0,50 0,605 1,00	390

Tabelle 6

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [μVal/Prob.]	Konz. Intervall $\infty \rightarrow \infty$ $\gamma_K \rightarrow \gamma_K$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget- Menge Q [μVal/Prob.]	Umsatz- bruchteil [%]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
363	0,828 → 0,875	0	300,5	0,00	70
		27	306,6	0,355	
		66	308,9	0,49	
		120	311,0	0,615	
		300	313,8	0,78	
		480	315,5	0,88	
		∞	317,6	1,00	
355	0,671 → 0,764	0	238,5	0,00	111
		26	247,6	0,28	
		26	248,3	0,30	
		64	252,3	0,42	
		121	255,4	0,515	
		140	255,3	0,525	
		180	258,1	0,59	
		300	261,2	0,69	
346	1,0 → 0,985	0	346,0	0,00	73
		21	344,5	0,275	
		49	343,6	0,43	
		120	342,8	0,58	
		300	341,7	0,78	
		∞	340,4	1,00	
346	0,985 → 1,00	0	340,4	0,00	56
		21	342,1	0,31	
		21	342,2	0,32	
		25	342,5	0,38	
		65	343,5	0,57	
		120	342,8	0,57	
		120	343,8	0,615	
		180	344,2	0,69	

Tabelle 7

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [μVal/Prob.]	Konz. Intervall $\bar{Y}_K^0 \rightarrow \bar{Y}_K^{\infty}$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget. Menge Q [μVal/Prob.]	Umsatz- bruchteil U [%]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
346	0,985 → 1,00	300	345,2	0,865	186
		∞	346	1,00	
346	0,758 → 0,663	0	262,2	0,00	
		26	256	0,19	
		73	251,1	0,34	
		157	246,6	0,475	
		300	243,8	0,56	
		400	242,6	0,60	
		∞	229,5	1,00	
346	0,367 → 1,0	0	127	0,00	120
		33	197	0,32	
		61	214,5	0,40	
		180	254	0,58	
		300	282	0,71	
		∞	346	1,00	
346	1,0 → 0,367	0	346	0,00	200
		31	292,4	0,245	
		61	275	0,325	
		180	241	0,48	
		300	214	0,60	
		∞	127	1,00	
346	0,0 → 0,367	0	0	0,00	520
		22	23,5	0,185	
		64	37,1	0,29	
		120	42,6	0,335	
		300	52,8	0,415	
		660	70,0	0,55	
		900	84,0	0,655	
		∞	127	1,00	

Tabelle 8

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [μVal/Prob]	Konz. Intervall $\overset{-o}{Y}_K \rightarrow \overset{-oo}{Y}_K$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget. Menge Q [μVal/Prob]	Umsatz- bruchteil U [%]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
346	0,367 → 0,0	0	127	0,00	1 680
		21	114,3	0,10	
		61	104,7	0,175	
		116	101,6	0,20	
		300	87,5	0,31	
		700	77,0	0,39	
		1680	64	0,50	
		∞	0	1,00	
335	0,436 → 0,542	0	146	0,00	268
		62	156	0,28	
		109	160,1	0,395	
		174	160,4	0,405	
		300	164,4	0,515	
		600	169,3	0,655	
		∞	181,6	1,00	
335	0,542 → 0,436	0	181,6	0,00	526
		66	174,1	0,21	
		182	169,8	0,33	
		300	167,3	0,40	
		600	162,7	0,53	
		∞	146	1,00	
330	0,177 → 0,288	0	58,2	0,00	660
		300	66,6	0,23	
		307	67,7	0,26	
		600	75,3	0,465	
		1200	84,4	0,71	
		3600	86,6	0,77	
		∞	95,0	1,00	

Tabelle 9

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [μVal/Prob.]	Konz. Intervall $\overset{-o}{\text{Y}}_{\text{K}} \rightarrow \overset{-oo}{\text{Y}}_{\text{K}}$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget. Menge Q [μVal/Prob.]	Umsatz- bruchteil U [%]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$
330	0,288 → 0,177	0	95,0	0,00	2580
		62	94	0,03	
		64	93,3	0,05	
		124	91,3	0,10	
		300	88,2	0,185	
		1200	81,6	0,365	
		2100	77,9	0,465	
		3600	74,3	0,56	
		∞	58,2	1,00	
326	0,0 → 0,122	0	0,0	0,00	730
		180	12,1	0,31	
		300	16,3	0,41	
		600	18,7	0,48	
		1200	21,4	0,54	
		2400	22,5	0,57	
		3600	23,4	0,595	
		∞	39,3	1,00	
326	0,122 → 0,0	0	39,3	0,00	3390
		300	29,8	0,24	
		600	27,5	0,30	
		1800	22,7	0,42	
		3000	20,2	0,485	
		5400	16,8	0,57	
		7200	14,7	0,635	
		∞	0	1,00	

Tabelle 10

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ bei 25 °C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [μVal/Prob.]	Konz. Intervall $\text{Y}_{\text{Cs}}^{\text{O}} \rightarrow \text{Y}_{\text{Cs}}^{\text{OO}}$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget, Menge Q [μVal/Prob.]	Umsatz- bruchteil U [a/d]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
290	0,0 → 1,0	0	0	0,00	6480
		600	48	0,165	
		2700	103	0,355	
		5400	151	0,52	
		10800	171	0,59	
		21600	218	0,75	
		∞	269	1,00	
290	1,0 → 0,0	0	269	0,00	38040
		720	29	0,10	
		2400	58	0,20	
		5400	84	0,29	
		12900	113	0,39	
		30600	135	0,465	
		43200	151	0,52	
278	0,0 → 0,22	0	0	0,00	11100
		3600	18	0,295	
		8400	27,5	0,45	
		15000	33,3	0,545	
		28200	37,1	0,61	
		∞	61	1,00	
278	0,22 → 0,0	0	61	0,00	81000
		5400	50	0,18	
		7200	47,9	0,215	
			12,9	0,79	
		19800	41,5	0,32	
		21600	38,4	0,37	
		36000	27,2	0,39	
		84000	19,9	0,51	

Tabelle 11

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [$\mu\text{Val/Prob.}$]	Konz. Intervall $\bar{\gamma}_{\text{Cs}}^0 \rightarrow \bar{\gamma}_{\text{Cs}}^{\infty}$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget- Menge Q [$\mu\text{Val/Prob.}$]	Umsatz- bruchteil U [%]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
278	0,22-0,0	∞	0	1,00	
269	0,475 $\rightarrow$ 0,60	0 1200 3600 7200 12000 ∞	128 138 142,7 145,6 149 161	0,00 0,30 0,445 0,535 0,63 1,00	5400
269	0,60 $\rightarrow$ 0,475	0 1200 7200 12000 21600 ∞	161 155,4 147,2 145,5 142,8 128	0,00 0,17 0,42 0,47 0,55 1,00	15600
269	0,73-1,0	0 1200 4200 9000 22800 32400	196 203,7 213,5 251 218,6 228,5 237 269	0,00 0,105 0,24 0,78 0,31 0,445 0,56 1,00	30000
269	1,0-0,73	0 600 3600 6000 10800 22200 ∞	269 251,5 236,2 229,0 223,7 219,4 196	0,00 0,24 0,45 0,55 0,62 0,68 1,00	4560

Tabelle 12

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [μVal/Prob.]	Konz- Intervall $\bar{Y}_{\text{Ba}}^0 \quad \bar{Y}_{\text{Ba}}^{\infty}$	Austausch- zeit t [sec]	Ausget- Menge Q [μVal/Prob.]	Umsatz- bruchteil U [o/o]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
400	0,0 → 0,0	0	0	0,00	7300
		900	70	0,175	
			289	0,72	
		1200	88	0,22	
			304	0,76	
		9000	216	0,54	
			180	0,45	
		26400	331	0,83	
400	1,0 → 0,0		80	0,20	20300
		∞	400	1,00	
		0	400	0,00	
		900	347	0,13	
			72	0,82	
		5400	278	0,305	
			116	0,71	
		6600	258	0,355	
388	0,0 → 0,022		148	0,63	72000
		12900	224	0,44	
			180	0,55	
		34200	185	0,54	
		∞	0	1,00	
		0	0	0,00	
		3600	2,0	0,24	
		6060	2,1	0,255	
388	0,0 → 0,022	15000	2,9	0,35	72000
		28200	3,2	0,39	
		48000	3,7	0,445	
		72000	4,2	0,50	
		∞	8,3	1,00	

Tabelle 13

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^+$ bei 25°C und Gesamtkonzentration 1 N

Kapazität [μVal/Prob.]	Konz. Intervall $\bar{Y}^o \rightarrow \bar{Y}^{oo}$ Ba Ba	Austausch zeit [sec]	Ausget. Menge Q [μVal/Prob.]	Umsatz- bruchteil U [o/o]	Halbwertszeit $t_{1/2}$ sec
388	0,022 → 0,0	0	8,3	0,00	78000
		5400	6,9	0,17	
		19800	6,2	0,25	
			2,2	0,75	
		26400	6,0	0,28	
			2,2	0,73	
		36000	5,5	0,34	
			3,0	0,64	
		60000	4,7	0,43	
		84000	4,0	0,52	
		∞	0,0	1,00	
378	0,934 → 1,0	0	353	0,00	7260
		600	355,8	0,115	
		2300	360,7	0,29	
		4200	363	0,40	
		9000	366,5	0,54	
		12000	368	0,60	
		∞	378	1,00	
378	1,0 → 0,934	0	378	0,00	6180
		600	374,8	0,13	
		1600	371,5	0,26	
		7200	364,7	0,53	
		12000	361,8	0,645	
		∞	353	1,00	
378	0,86 → 1,0	0	326	0,00	6240
		1200	338	0,215	
		6000	351,5	0,49	
		9000	355,6	0,57	
		10800	357,5	0,605	
		∞	378	1,00	

Tabelle 14.

KINETIK des Ionenaustausches an CHABASIT

Austausch $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$ bei 25 °C und Gesamtkonzentration 1N.

Kapazität [μVal/Probe]	Konz. Intervall $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} \rightarrow \bar{\gamma}_{\text{Ba}}$	Austausch zeit t [sec]	Ausget. Menge Q [μVal/Probe]	Umsatz- bruchteil U [o/o]	Halbwerts- zeit $t_{1/2}$ [sec]
378	0,165±0,34	0	62,5	0,00	9600
		1200	80,8	0,275	
		6000	91,5	0,455	
		21600	102,5	0,59	
		31200	106	0,65	
		∞	129	1,00	
378	0,34±0,165	0	129	0,00	12900
		1200	113,8	0,23	
		3600	105,7	0,35	
		6000	102,5	0,415	
		21600	93,0	0,56	
		∞	62,5	1,00	

Tabelle 15

Rationaler und korrigierter rationaler Selektivitäts Koeffizient für das
System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$

$\bar{\gamma}_K$	$\bar{\gamma}_{\text{Na}}$	γ_K	γ_{Na}	S_{Na}^K	$\frac{f_{-}^+ \text{Na}^+}{f_{-}^+ \text{K}^+}$	$S_{\text{Na}}^K \text{ corr}$
0,02	0,98	0,001	0,999	20,3	1,135	23,1
0,043	0,96	0,003	0,997	14,9	1,135	16,9
0,122	0,878	0,01	0,99	13,8	1,134	15,6
0,177	0,823	0,015	0,965	14,0	1,134	15,9
0,288	0,712	0,03	0,97	13,0	1,133	14,7
0,367	0,633	0,05	0,95	11,0	1,132	12,4
0,436	0,564	0,065	0,935	10,3	1,131	11,6
0,517	0,483	0,1	0,9	9,6	1,128	10,8
0,542	0,548	0,095	0,905	9,4	1,128	10,6
0,663	0,337	0,2	0,8	7,9	1,121	8,8
0,671	0,329	0,2	0,8	8,2	1,121	9,2
0,724	0,276	0,222	0,778	9,2	1,119	10,3
0,758	0,242	0,3	0,7	7,3	1,114	8,1
0,764	0,236	0,3	0,7	7,6	1,114	8,4
0,779	0,221	0,3	0,7	8,2	1,114	9,1
0,828	0,172	0,4	0,6	7,3	1,107	8,1
0,837	0,163	0,4	0,6	7,7	1,107	8,5
0,875	0,125	0,5	0,5	7,0	1,100	7,7
0,881	0,119	0,5	0,5	7,4	1,100	8,1
0,984	0,016	0,9	0,1	6,9	1,070	7,4
0,985	0,015	0,9	0,1	7,3	1,070	7,8

Rationaler und korrigierter rationaler Selektivitätskoeffizient im System

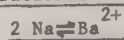


Tabelle 16

$\bar{\gamma}_{\text{Ba}}$	$\bar{\gamma}_{\text{Na}}$	γ_{Ba}	γ_{Na}	$S_{\text{Na}}^{\text{Ba}}$	$\frac{(f_{\text{Na}}^{+} - f_{\text{Ba}}^{2+})^2}{f_{\text{Ba}}^{2+}}$	$S_{\text{Na, corr}}^{\text{Ba}}$
0,023	0,977	0,03	0,997	8	2,65	21,2
0,17	0,83	0,03	0,97	7,7	2,66	20,3
0,34	0,66	0,07	0,93	9,6	2,68	25,7
0,67	0,33	0,1	0,90	50	2,70	135
0,86	0,14	0,2	0,80	140	2,75	385
0,89	0,11	0,5	0,50	37	2,91	108
0,90	0,10	0,8	0,20	4,5	3,07	13,8
0,934	0,066	0,95	0,05	0,6	3,14	1,5

Rationaler und korrigierter rationaler Selektivitätskoeffizienten

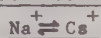


Tabelle 17

Bezogen auf Cs - EW = 77 o/o

$\bar{\gamma}_{\text{Cs}}$	$\bar{\gamma}_{\text{Na}}$	γ_{Cs}	γ_{Na}	$S_{\text{Na}}^{\text{Cs}}$	$\frac{f_{\text{Na}}^{+} - f_{\text{Cs}}^{+}}{f_{\text{Cs}}^{+}}$	$S_{\text{Na, corr}}^{\text{Cs}}$
0,063	0,977	0,001	0,999	64	1,328	85,4
0,22	0,78	0,005	0,995	56	1,328	74,4
0,47	0,525	0,02	0,98	44	1,325	58,3
0,60	0,40	0,04	0,96	36	1,322	47,6
0,73	0,27	0,125	0,875	19	1,310	25,0
0,85	0,15	0,3	0,70	13	1,283	16,7
0,93	0,07	0,6	0,40	9	1,238	11,0

Aktivitätskoeffizienten der Na- und K-Ionen im Austauscher

Tabelle 18

γ_K	$\bar{f}_{+K}$	$\bar{f}_{+Na}$	$\frac{\bar{f}_{+K}}{\bar{f}_{+Na}}$	K_{Na}^K
0,02	0,62	1	0,62	14,3
0,04	0,64	1	0,64	10,8
0,122	0,68	0,99	0,68	10,6
0,177	0,72	0,98	0,73	11,6
0,288	0,78	0,96	0,81	11,9
0,367	0,82	0,94	0,87	10,8
0,436	0,85	0,92	0,92	10,7
0,517	0,89	0,88	1,01	10,9
0,542	0,90	0,87	1,03	10,9
0,663	0,94	0,81	1,16	10,2
0,671	0,94	0,80	1,17	10,7
0,724	0,96	0,78	1,23	12,7
0,758	0,97	0,76	1,27	10,3
0,764	0,97	0,75	1,29	10,8
0,779	0,97	0,74	1,31	11,9
0,828	0,98	0,72	1,36	11,0
0,837	0,98	0,71	1,38	11,7
0,875	0,99	0,69	1,43	11,0
0,881	0,99	0,68	1,47	11,9
0,984	1	0,62	1,61	11,9
0,985	1	0,62	1,61	12,5

K_{Na}^K , mittel = 11,4 Mittelwert der Gleichgewichtskonstanten

Aktivitätskoeffizienten der Na- und Ba-Ionen im Austauscher

Tabelle 19

$\bar{\gamma}_{Ba}$	$\bar{f}_{-Ba}^{+}$	$\bar{f}_{-Na}^{+}$	$\frac{\bar{f}_{-Ba}^{+}}{(\bar{f}_{-Na}^{+})^2}$	K_{Na}^{Ba}
0,023	0,2	1,06	0,18	3,8
0,17	0,26	1,23	0,17	3,5
0,34	0,32	1,5	0,14	3,6
0,67	0,37	3,6	0,03	4,0
0,86	0,4	6,35	0,01	3,9
0,89	0,55	3,0	0,06	6,5
0,90	0,65	1,7	0,22	3,0
0,934	0,95	0,75	1,68	2,5

$K_{Na, \text{mittel}}^{Ba} = 3,8$ Mittelwert der Gleichgewichtskonstanten

Aktivitätskoeffizienten der Na- und Cs-Ionen im Austauscher

Tabelle 20

$\bar{\gamma}_{Cs}$	$\bar{f}_{-Cs}^{+}$	$\bar{f}_{-Na}^{+}$	$\frac{\bar{f}_{-Cs}^{+}}{\bar{f}_{-Na}^{+}}$	K_{Na}^{Cs}
0,063	0,44	0,99	0,44	37,6
0,22	0,51	0,98	0,52	38,7
0,47	0,66	0,86	0,77	44,9
0,60	0,77	0,75	1,03	49,0
0,73	0,87	0,57	1,52	38,0
0,85	0,95	0,39	2,44	40,7
0,93	0,98	0,27	3,63	40,0

$K_{Na, \text{mittel}}^{Cs} = 41,3$ Mittelwert der Gleichgewichtskonstanten

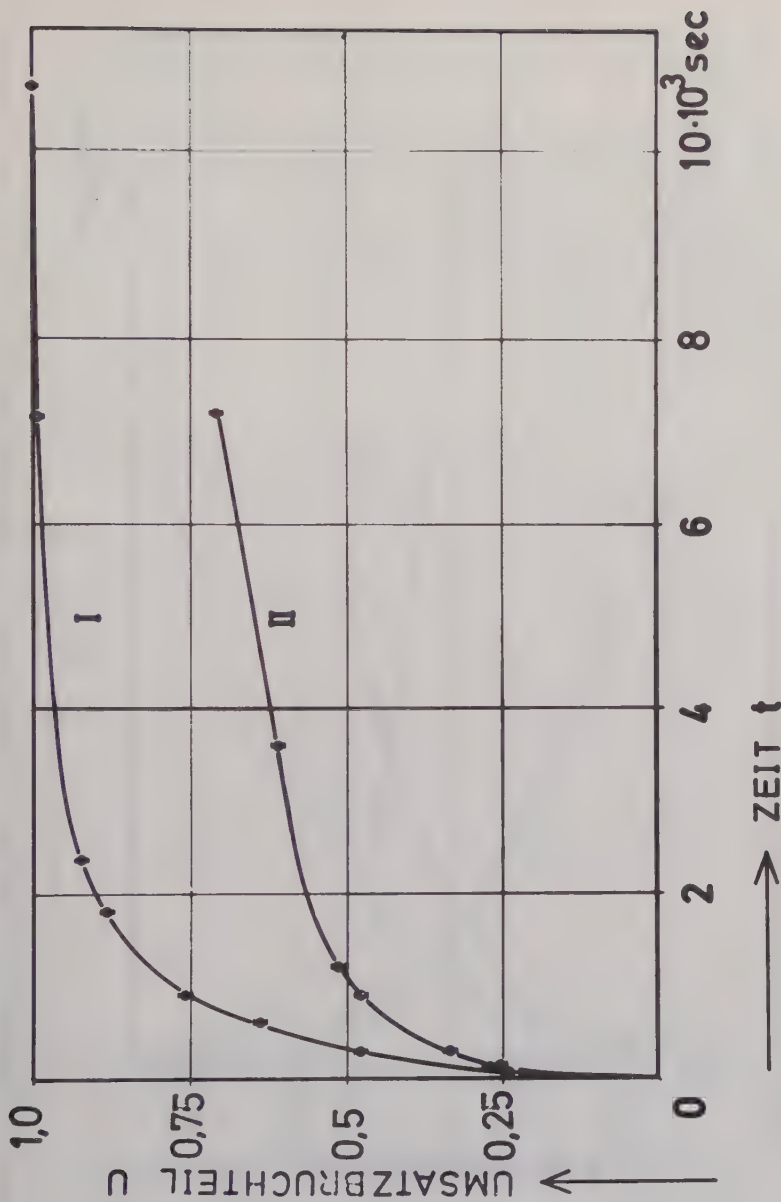


Abb. 26. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$.

Kurve I: Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{K}} = 0,0$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{K}} = 1,0$ für $t = \infty$.

Kurve II: Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{K}} = 1,0$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{K}} = 0,0$ für $t = \infty$.

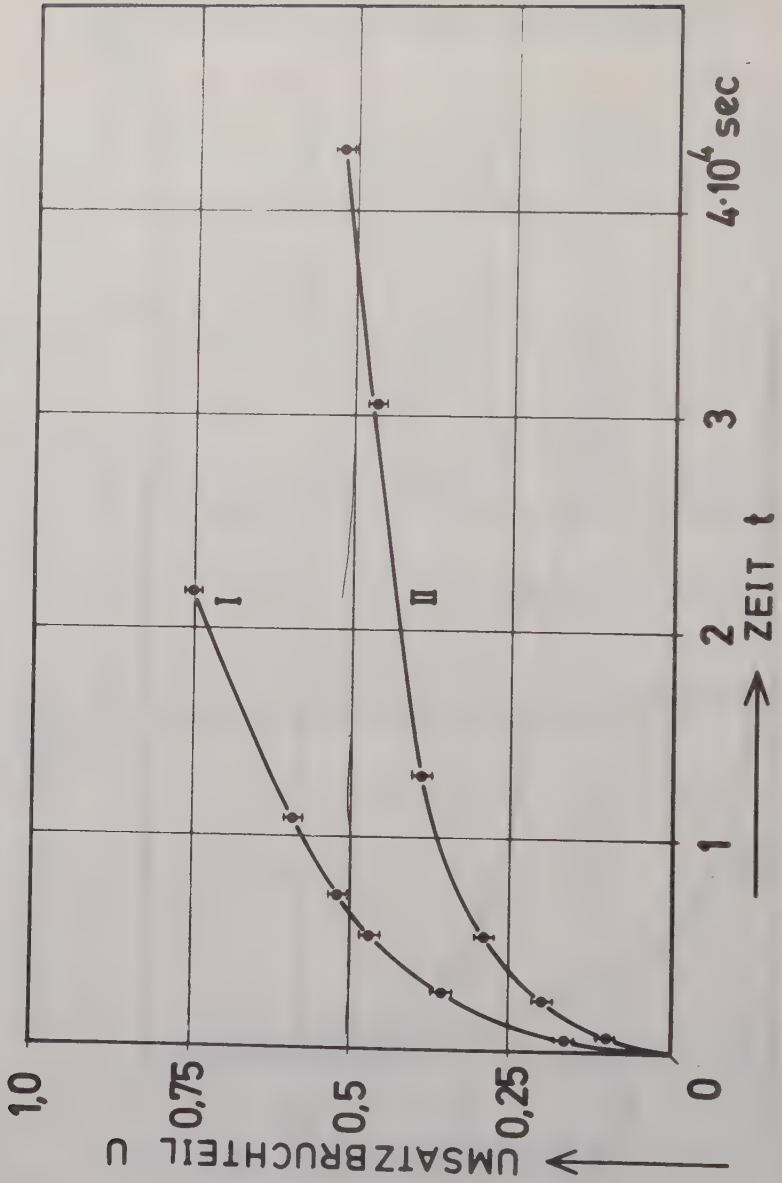


Abb. 27. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$.

Kurve I : Austausch von $\bar{Y}_{\text{Cs}} = 0,0$ für $t = 0$ nach $\bar{Y}_{\text{Cs}} = 1,0$ für $t = \infty$.

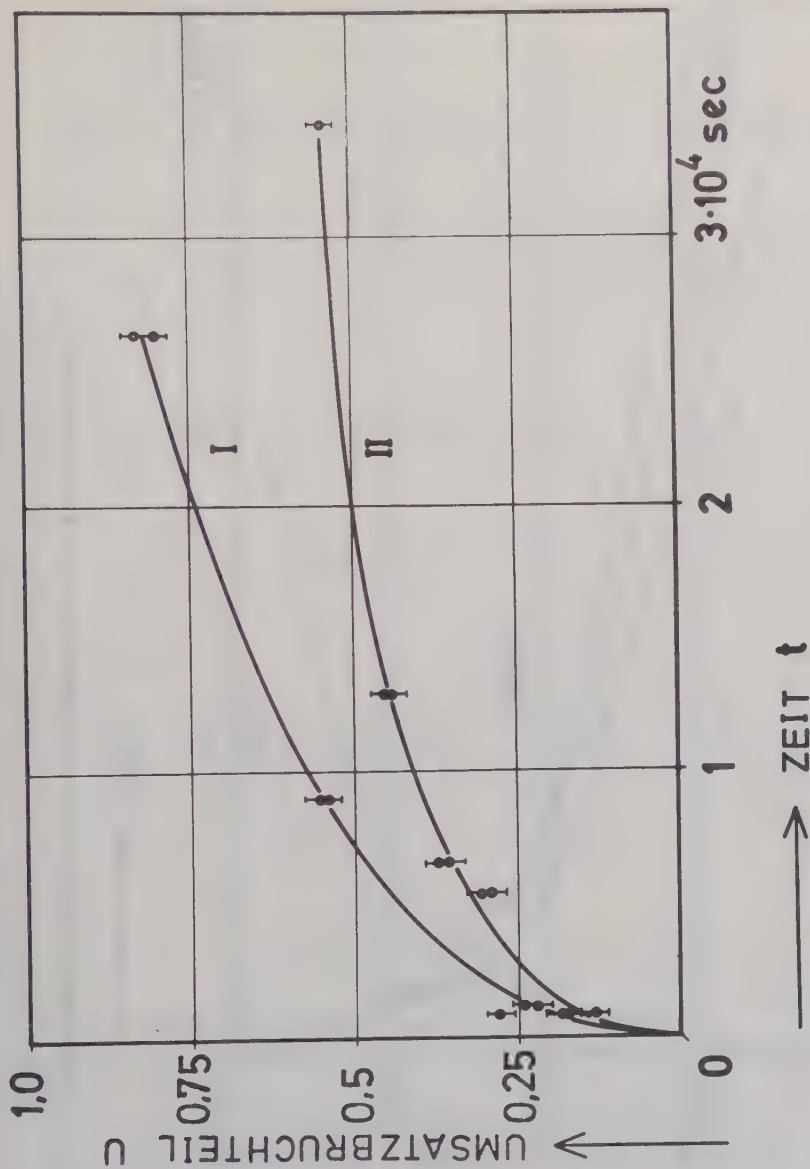


Abb. 28. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $2Na^+ \rightleftharpoons Ba^{2+}$.
 Kurve I: Austausch von $\bar{\gamma}_{Ba} = 0,0$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{Ba} = 1,0$ für $t = \infty$.
 Kurve II: Austausch von $\bar{\gamma}_{Ba} = 1,0$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{Ba} = 0,0$ für $t = \infty$.

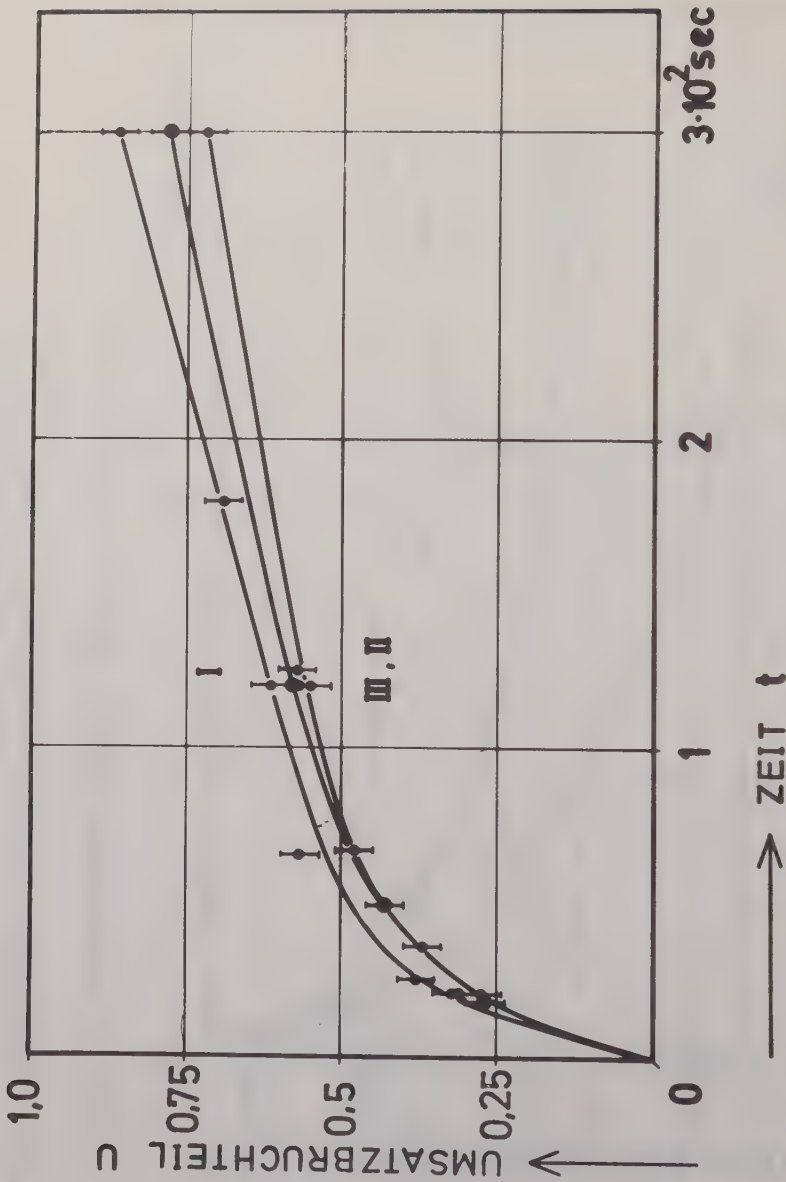


Abb. 29. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na} \rightleftharpoons \text{K}^+$.

Kurve I: Austausch von $\bar{t}_K = 0,984$ für $t = 0$ nach $\bar{t}_K = 1,0$ für $t = \infty$.
 Kurve II: Austausch von $\bar{t}_K = 1,0$ für $t = 0$ nach $\bar{t}_K = 0,984$ für $t = \infty$.
 Kurve III: Austausch von $\bar{t}_K = 1,0$ für $t = 0$ nach $\bar{t}_K = 0,984$ für $t = \infty$.

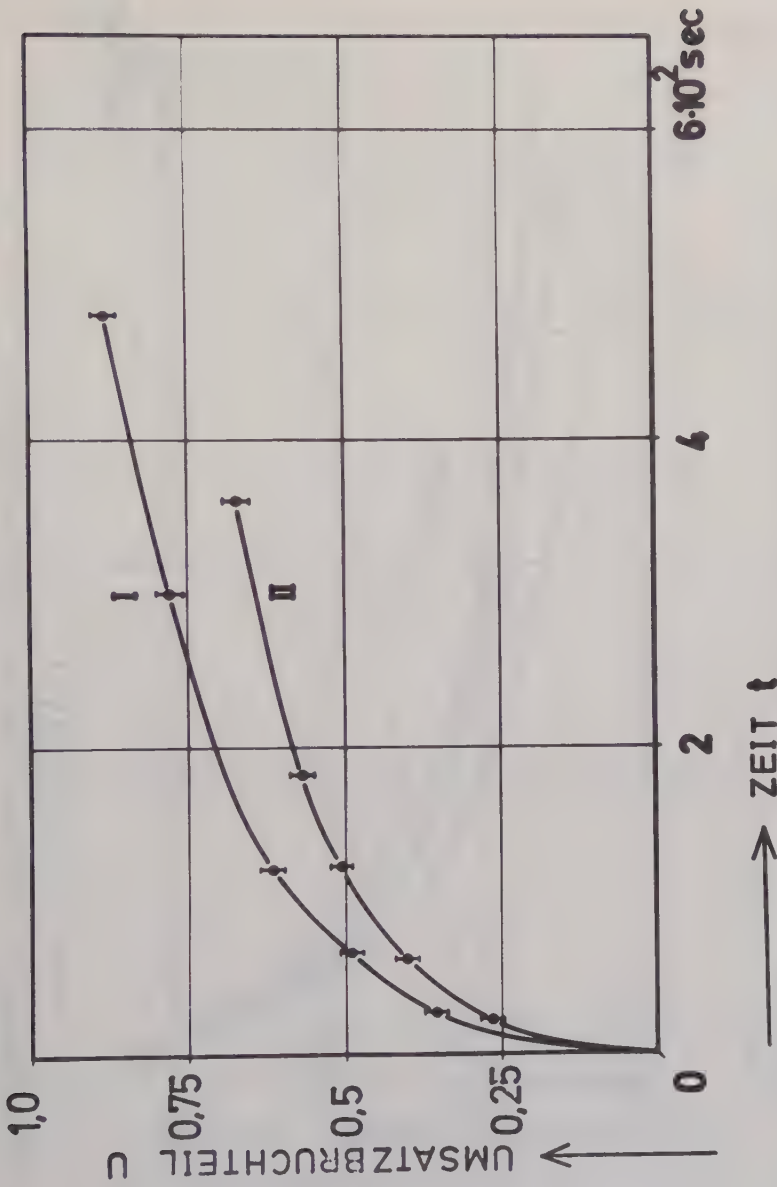


Abb. 30. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$.
 Kurve I : Austausch von $\bar{y}_K = 0,828$ für $t \neq 0$ nach $\bar{y}_K = 0,875$ für $t = \infty$.
 Kurve II : Austausch von $\bar{y}_K = 0,881$ für $t = 0$ nach $\bar{y}_K = 0,837$ für $t = \infty$.

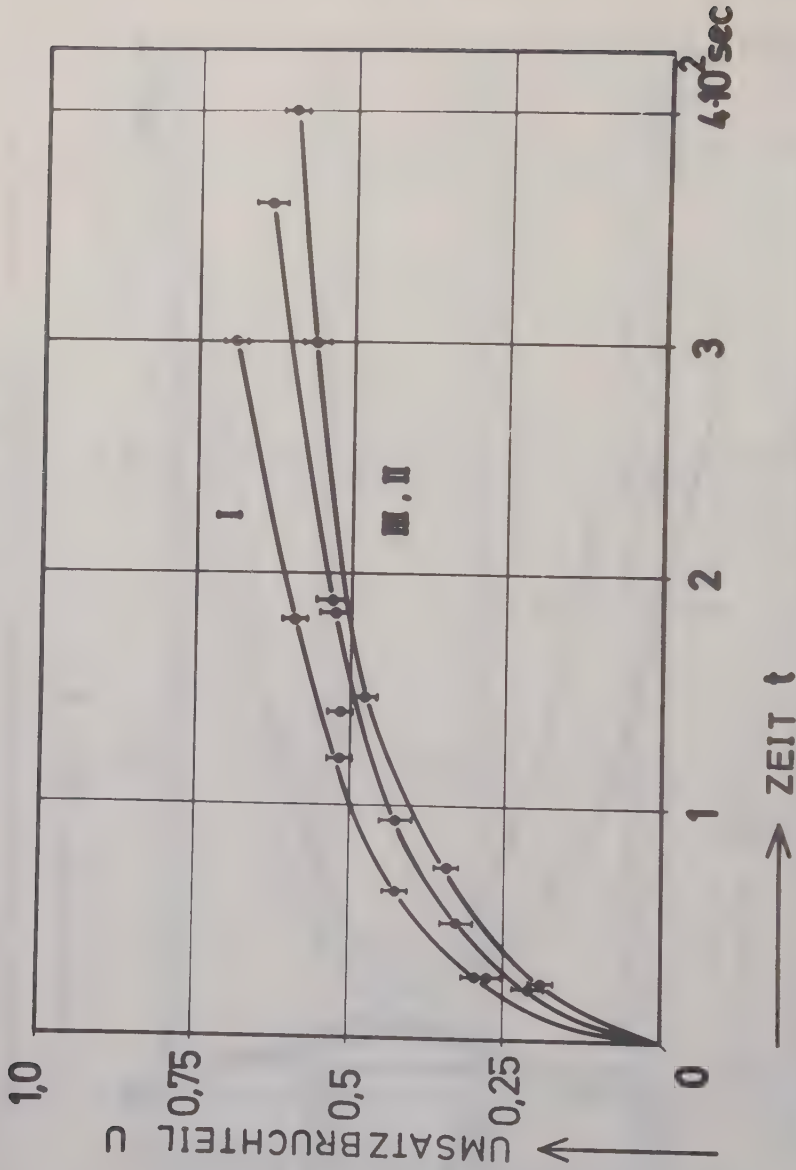


Abb. 31.

Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $Na^+ \rightleftharpoons K^+$.

Kurve I: Austausch von $\bar{Y}_K = 0,671$ für $t = 0$ nach $\bar{Y}_K = 0,764$ für $t = \infty$.

Kurve II: Austausch von $\bar{Y}_K = 0,758$ für $t = 0$ nach $\bar{Y}_K = 0,663$ für $t = \infty$.

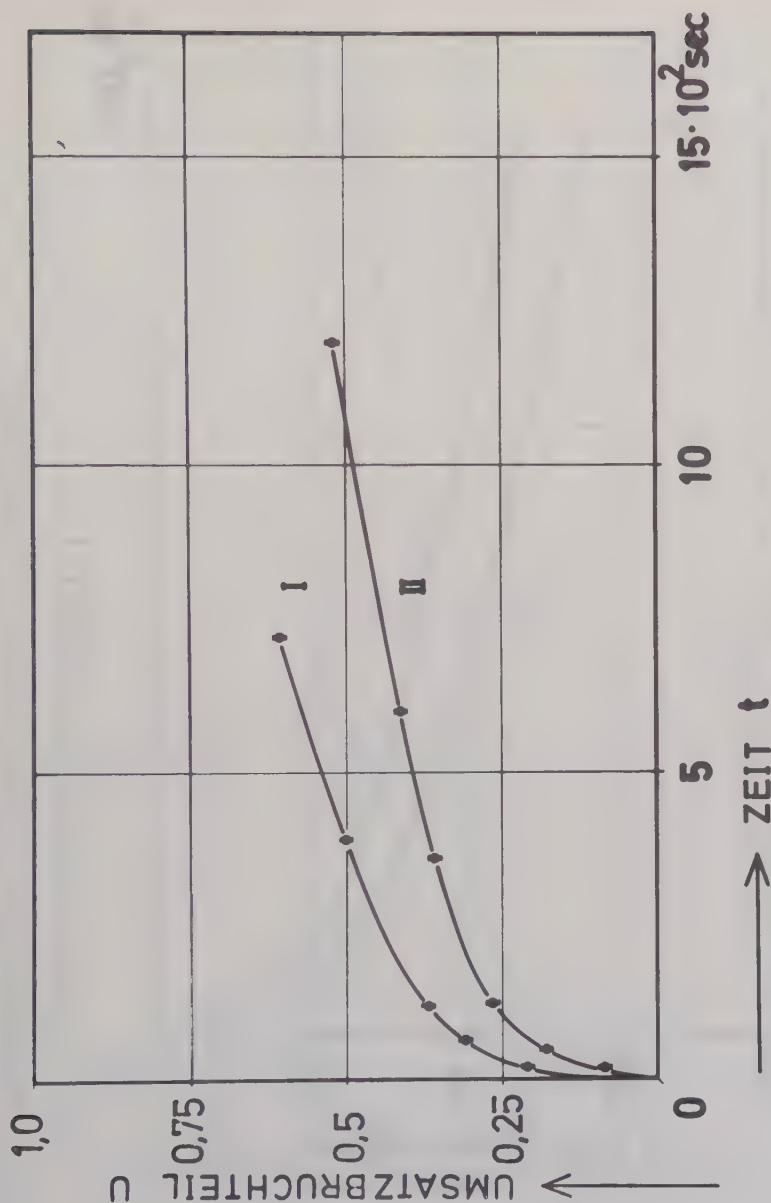


Abb. 32. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $Na^+ \rightleftharpoons K^+$.
 Kurve I: Austausch von $\bar{\gamma}_K = 0,0$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_K = 0,517$ für $t = \infty$.
 Kurve II: Austausch von $\bar{\gamma}_K = 0,517$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_K = 0,0$ für $t = \infty$.

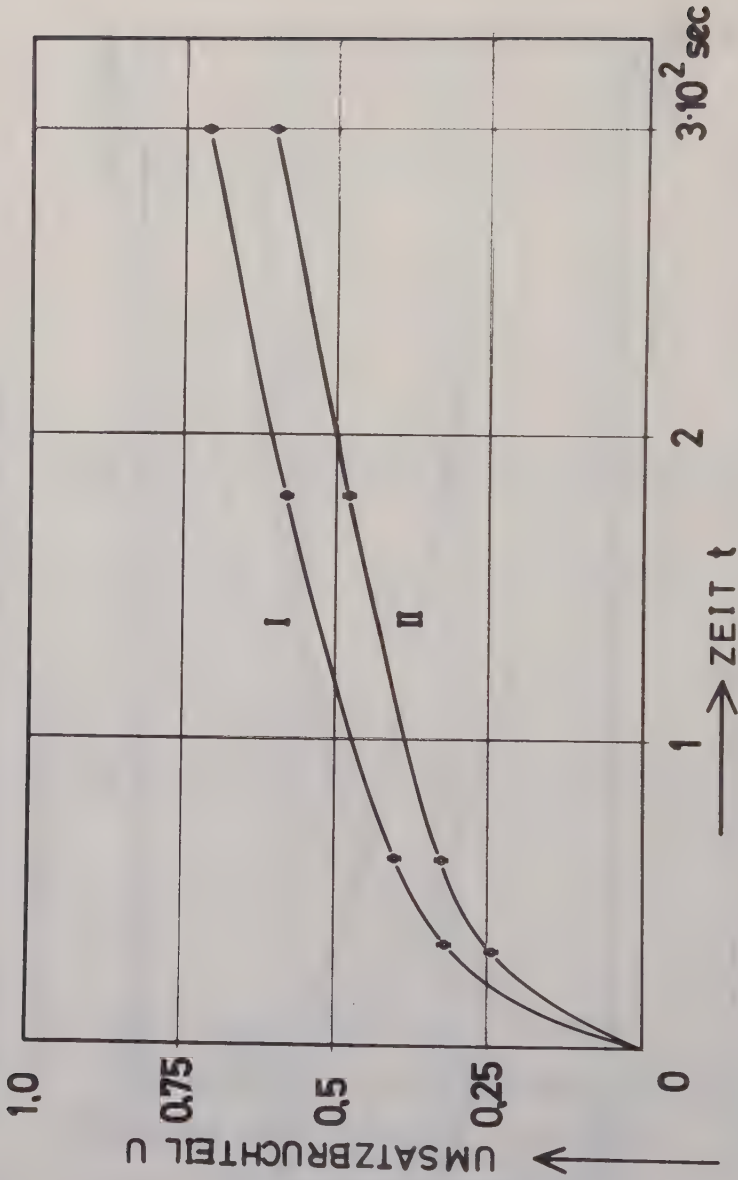


Abb. 33.

Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $Na^+ \rightleftharpoons K^+$.

Kurve I: Austausch von $\bar{Y}_K = 0,367$ für $t = 0$ nach $\bar{Y}_K = 1,0$ für $t = \infty$.

Kurve II: Austausch von $\bar{Y}_V = 1,0$ für $t \equiv 0$ nach $\bar{Y}_V = 0,367$ für $t \equiv \infty$.

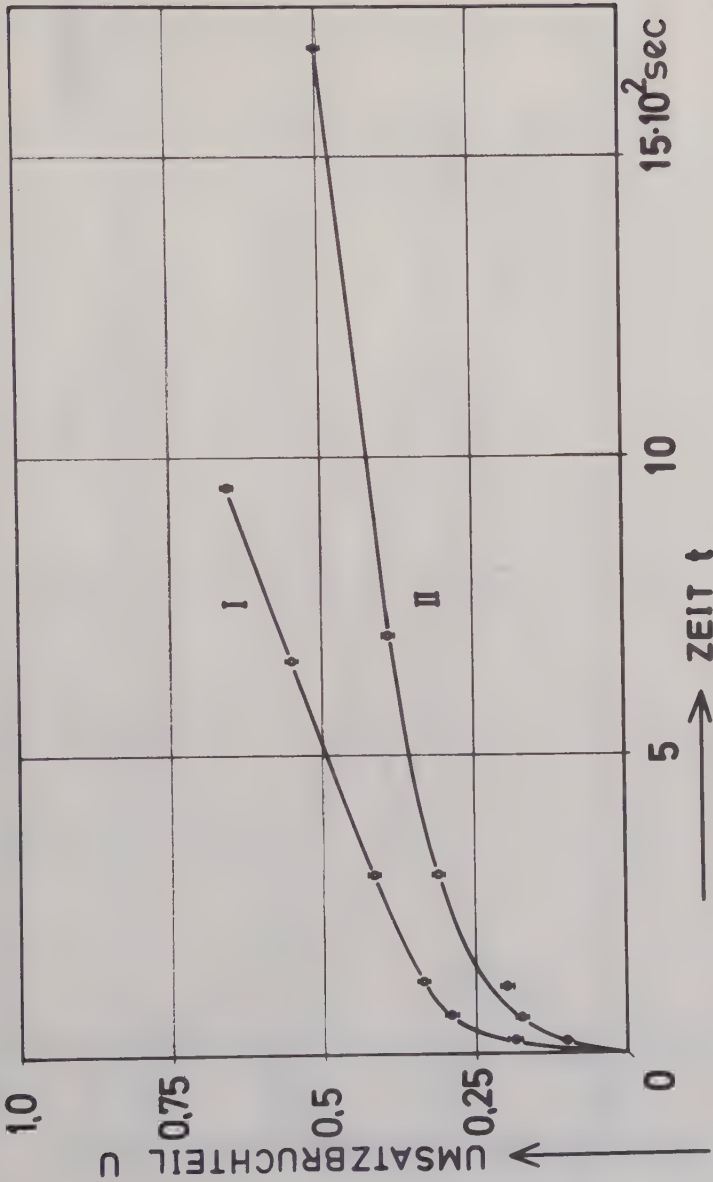


Abb. 34. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$.
 Kurve I : Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{K}} = 0,0$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{K}} = 0,367$ für $t = \infty$.
 Kurve II : Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{K}} = 0,367$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{K}} = 0,0$ für $t = \infty$.

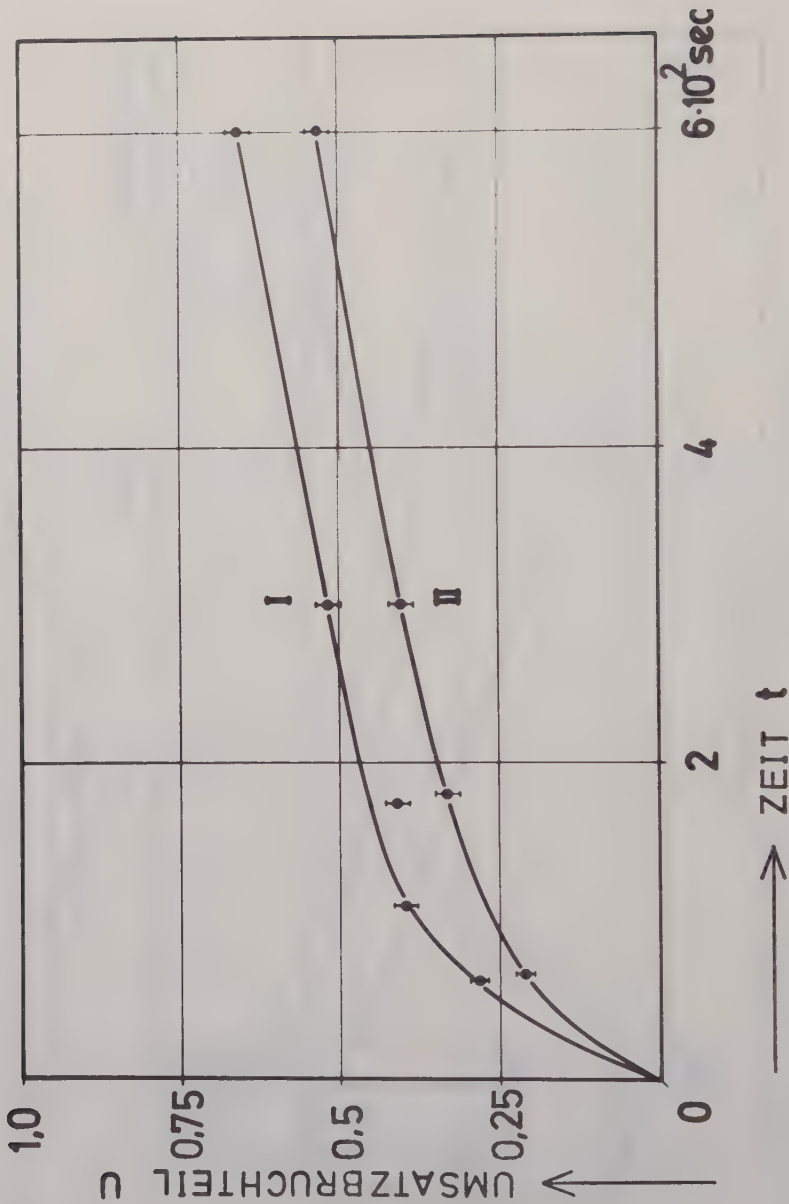


Abb. 35. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$.

Kurve I : Austausch von $\bar{\gamma}_K = 0,436$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_K = 0,542$ für $t = \infty$.

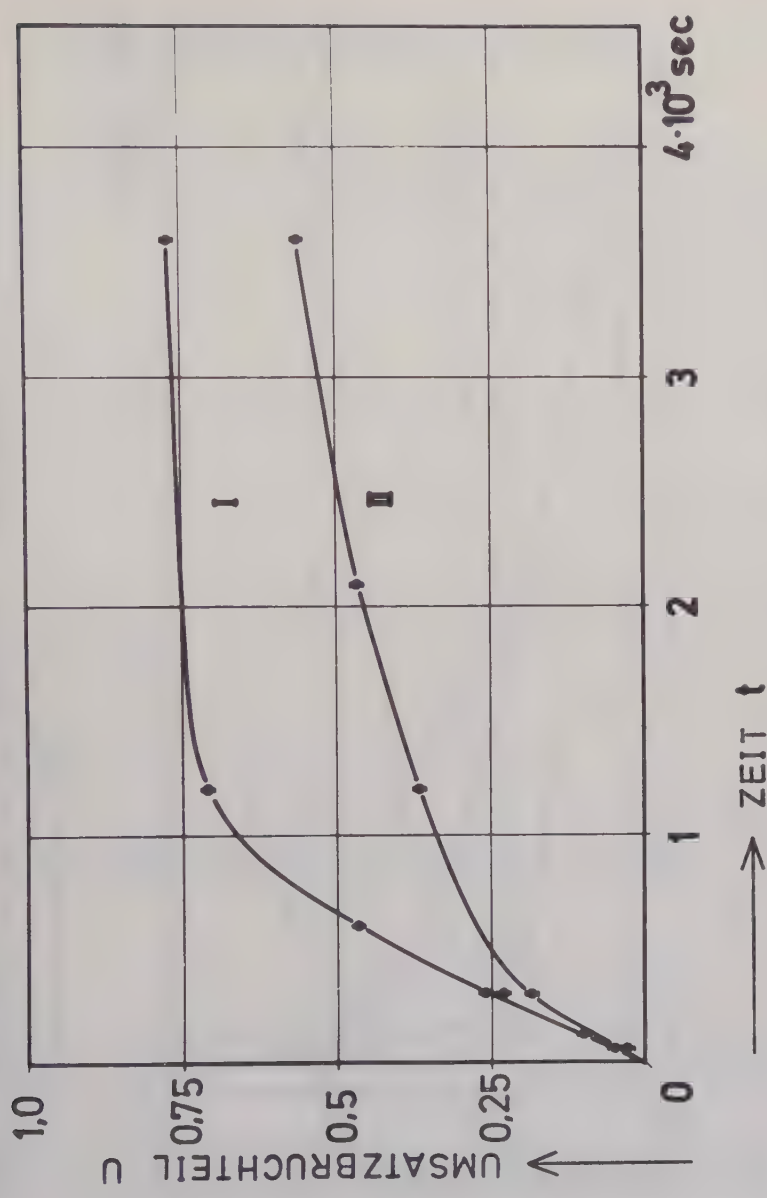


Abb. 36. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$.
Kurve I : Austausch von $\bar{\gamma}_K = 0,177$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_K = 0,288$ für $t = \infty$.
Kurve II : Austausch von $\bar{\gamma}_K = 0,288$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_K = 0,177$ für $t = \infty$.

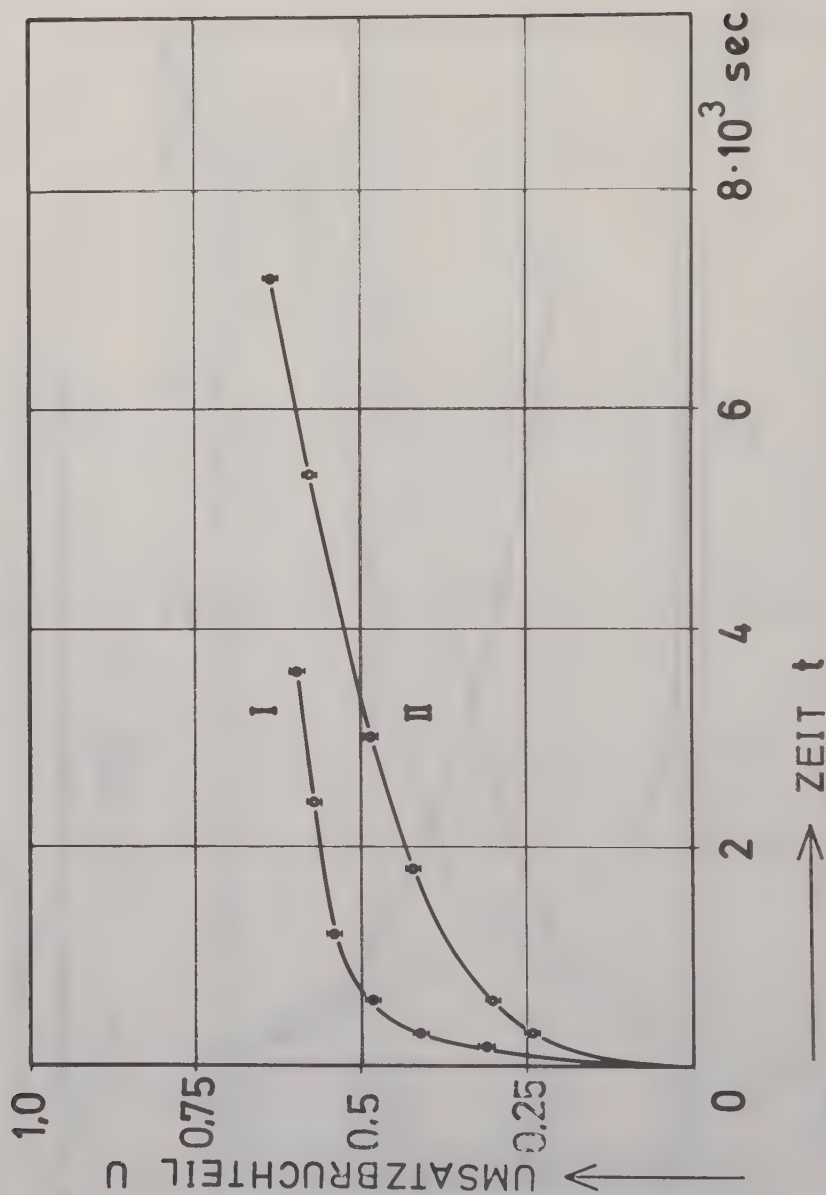


Abb. 37. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$.
 Kurve I: Austausch von $\bar{y}_K = 0,0$ für $t = 0$ nach $\bar{y}_K = 0,122$ für $t = \infty$.
 Kurve II: Austausch von $\bar{y}_K = 0,122$ für $t = 0$ nach $\bar{y}_K = 0,0$ für $t = \infty$.

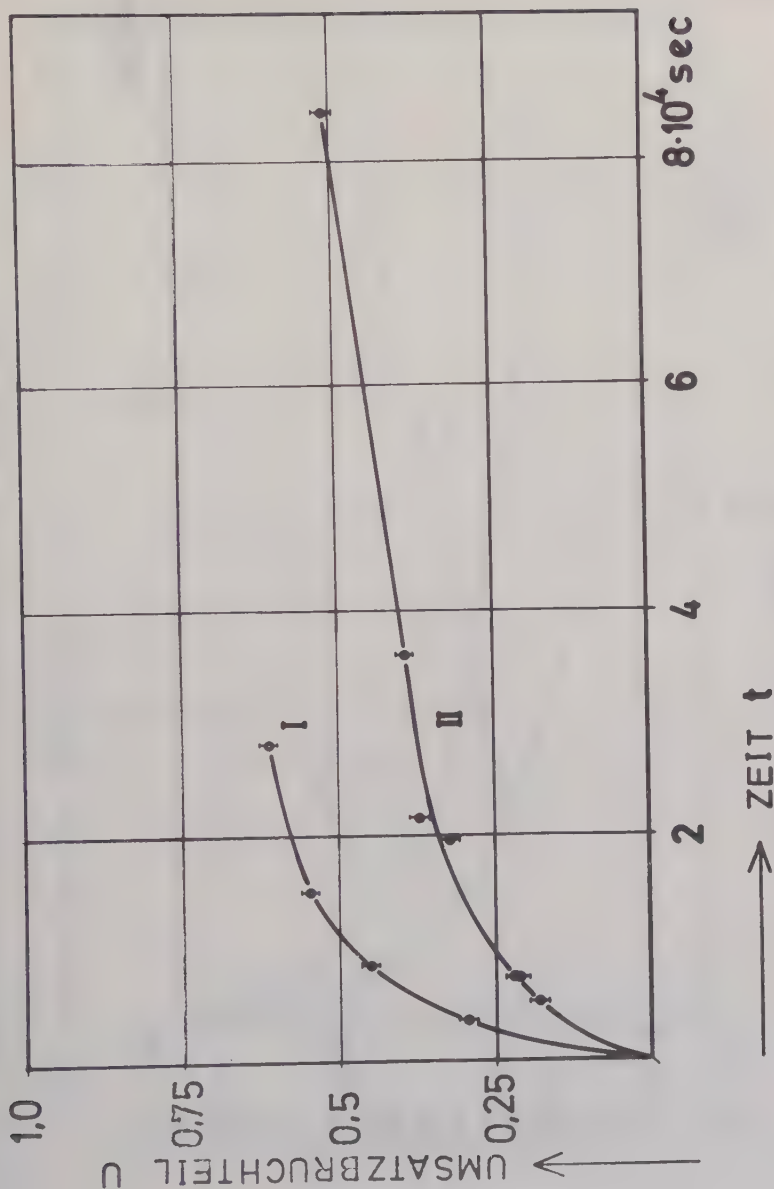


Abb. 38. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$.
 Kurve I : Austausch von $\bar{Y}_{\text{Cs}} = 0,0$ für $t = 0$ nach $\bar{Y}_{\text{Cs}} = 0,22$ für $t = \infty$.
 Kurve II : Austausch von $\bar{Y}_{\text{Cs}} = 0,22$ für $t = 0$ nach $\bar{Y}_{\text{Cs}} = 0,0$ für $t = \infty$.

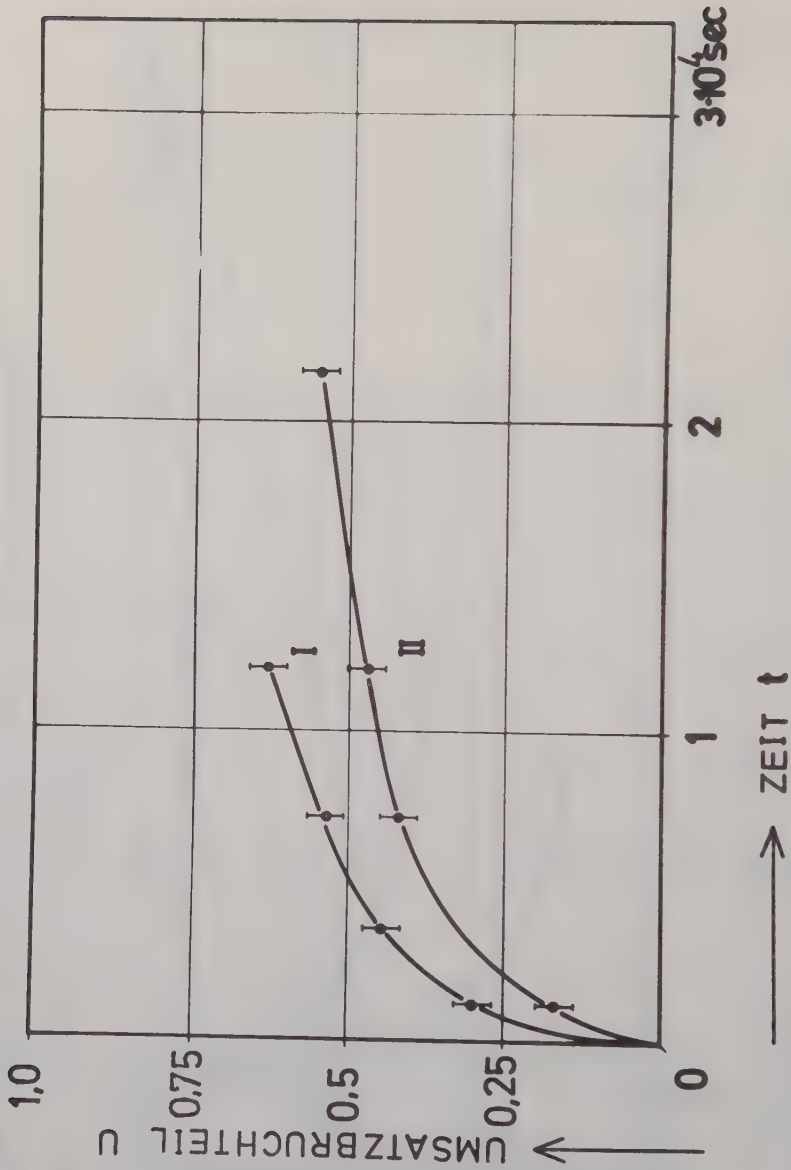


Abb. 39. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$.
 Kurve I: Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{Cs}} = 0,475$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{Cs}} = 0,60$ für $t = \infty$.

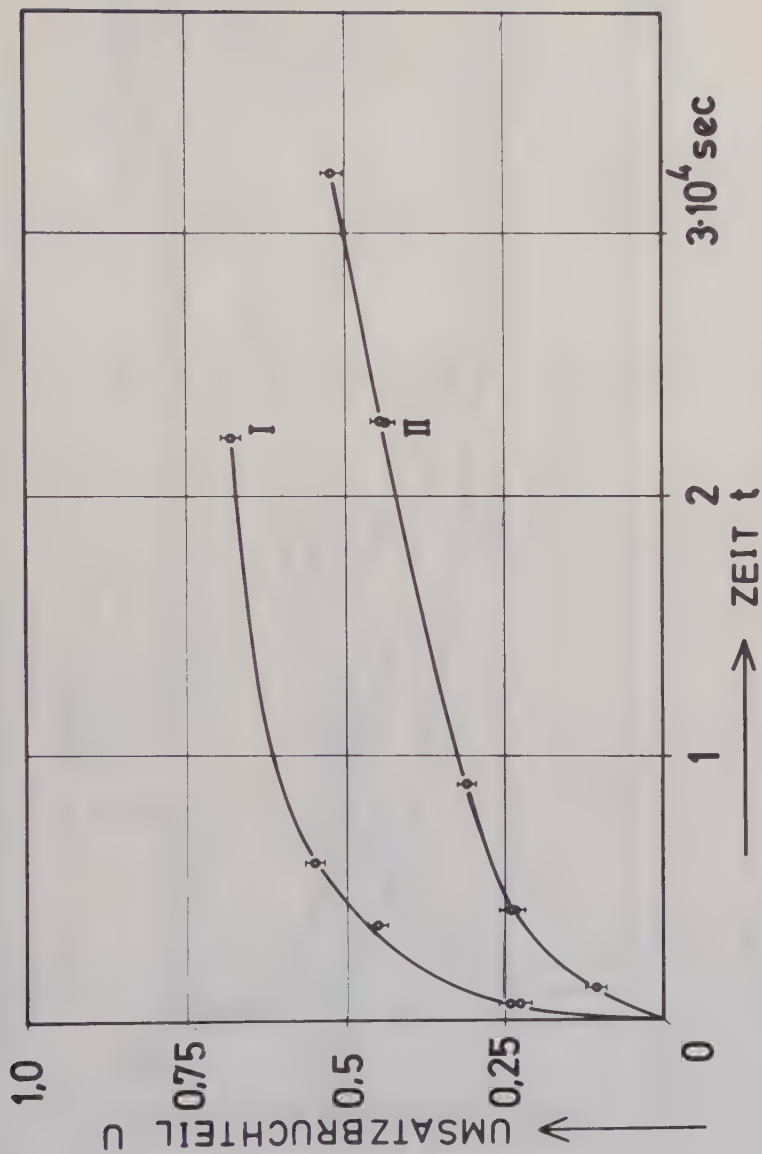


Abb. 40. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$.
 Kurve I: Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{Cs}} = 1,0$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{Cs}} = 0,73$ für $t = \infty$.
 Kurve II: Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{Cs}} = 0,73$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{Cs}} = 1,0$ für $t = \infty$.

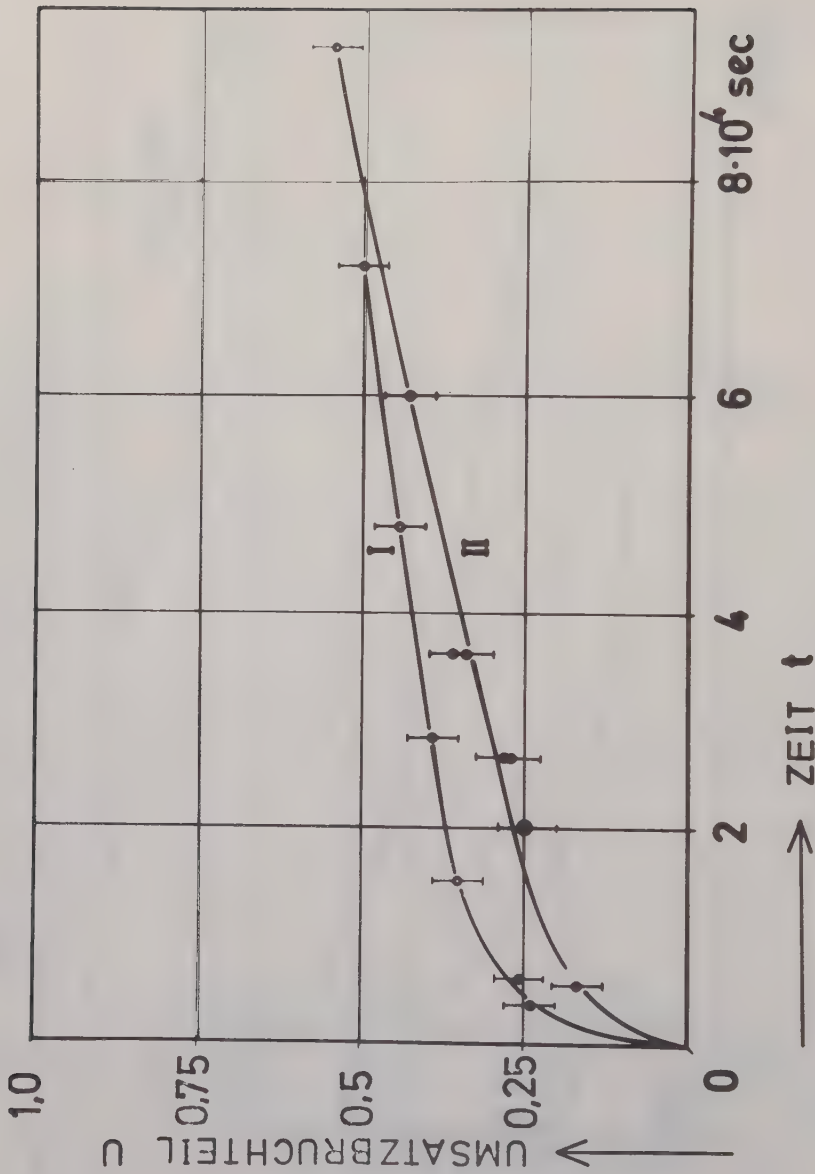


Abb. 41. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$.
 Kurve I : Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,0$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,022$ für $t = \infty$.
 Kurve II : Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,022$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,0$ für $t = \infty$.

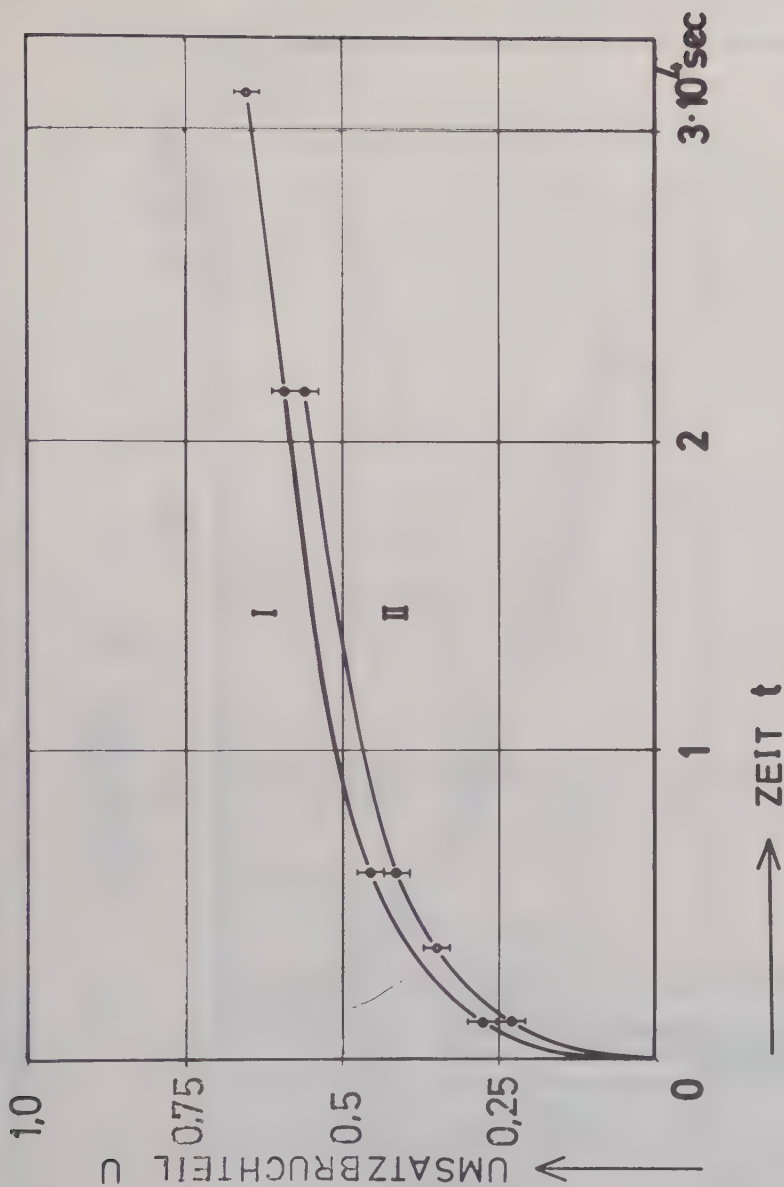


Abb. 42. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$.
 Kurve I: Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,165$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,34$ für $t = \infty$.
 Kurve II: Austausch von $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,34$ für $t = 0$ nach $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,165$ für $t = \infty$.

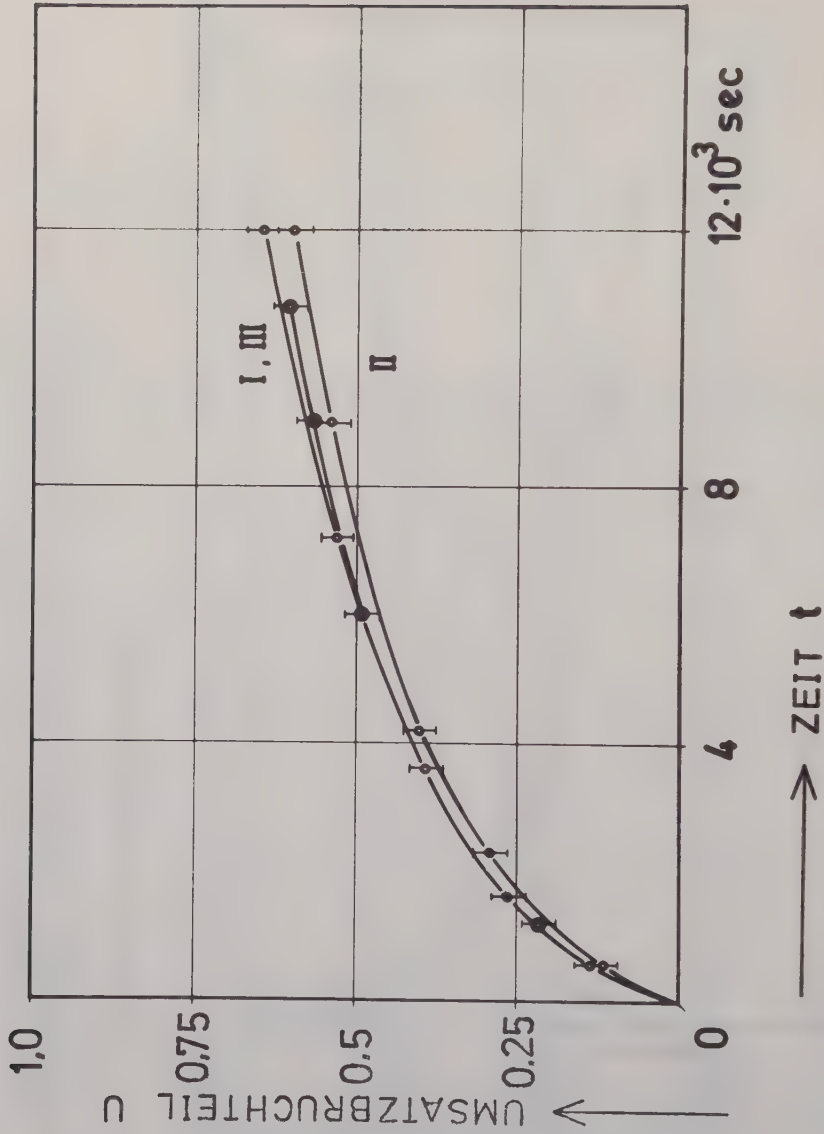


Abb. 43. Umsatzbruchteil U als Funktion der Austauschzeit t im System $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$.

Kurve I: Austausch von $\bar{y}_{\text{Ba}} = 1,0$ für $t = 0$ nach $\bar{y}_{\text{Ba}} = 0,934$ für $t = \infty$.

Kurve II: Austausch von $\bar{y}_{\text{Ba}} = 0,934$ für $t = 0$ nach $\bar{y}_{\text{Ba}} = 1,0$ für $t = \infty$.

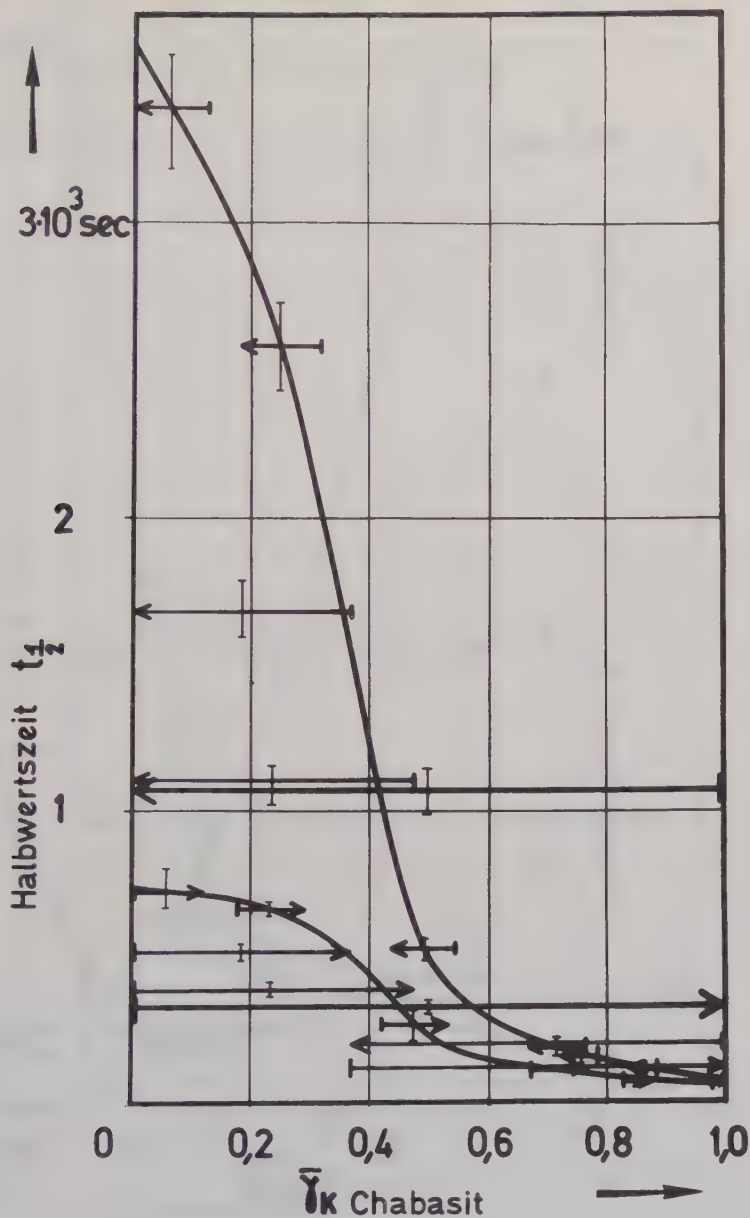


Abb. 44. Abhängigkeit der Halbwertszeiten des Ionenaustausches von $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ an Chabasit vom Äquivalent-Molenbruch $\bar{y}_K$. Die Anfangspunkte der Pfeile stellen den Äquivalent-Molenbruch der K-Ionen im Austauscher zur Zeit $t = 0$ und die Endpunkte jenen zur Zeit $t = \infty$ dar.

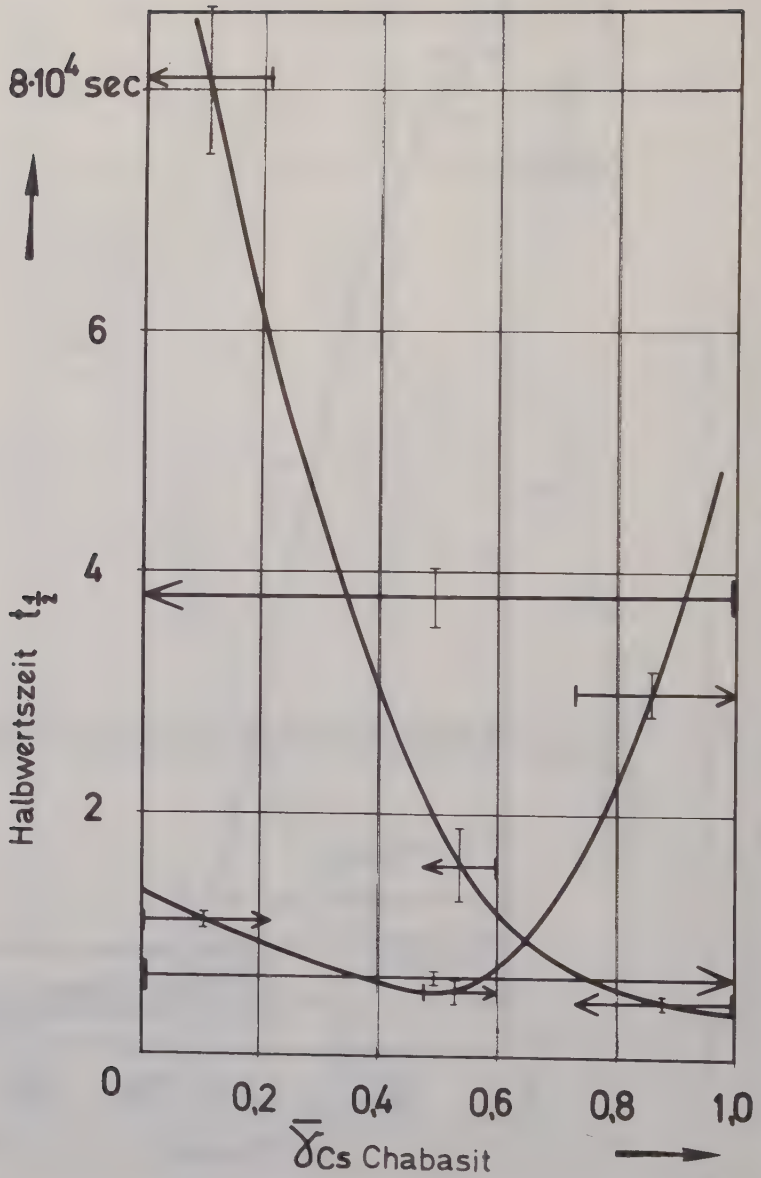


Abb. 45. Abhängigkeit der Halbwertszeiten des Ionenaustausches von $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ an Chabasit vom Äquivalent-Molenbruch $\bar{y}_{Cs}$. Die Anfangspunkte der Pfeile stellen den Äquivalent-Molenbruch der Cs-Ionen im Austauscher zur Zeit $t = 0$ und die Endpunkte jenen zur Zeit $t = \infty$ dar.

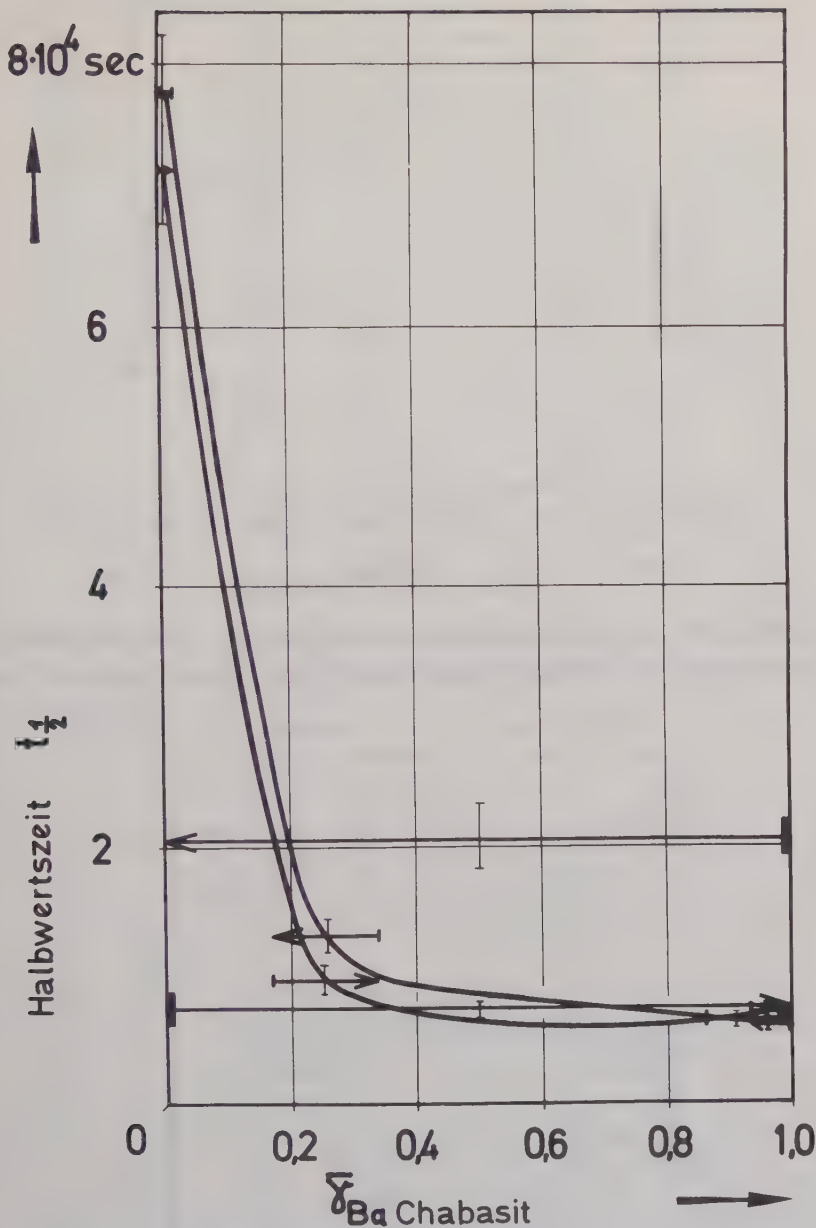


Abb.46. Abhängigkeit der Halbwertszeiten des Ionenaustausches von $2Na^+ \rightleftharpoons Ba^{2+}$ an Chabasit vom Äquivalent-Molenbruch $\bar{y}_{Ba}$. Die Anfangspunkte der Pfeile stellen den Äquivalent-Molenbruch der Ba-Ionen im Austauscher zur Zeit $t = 0$ und die Endpunkte jenen zur Zeit $t = \infty$ dar.

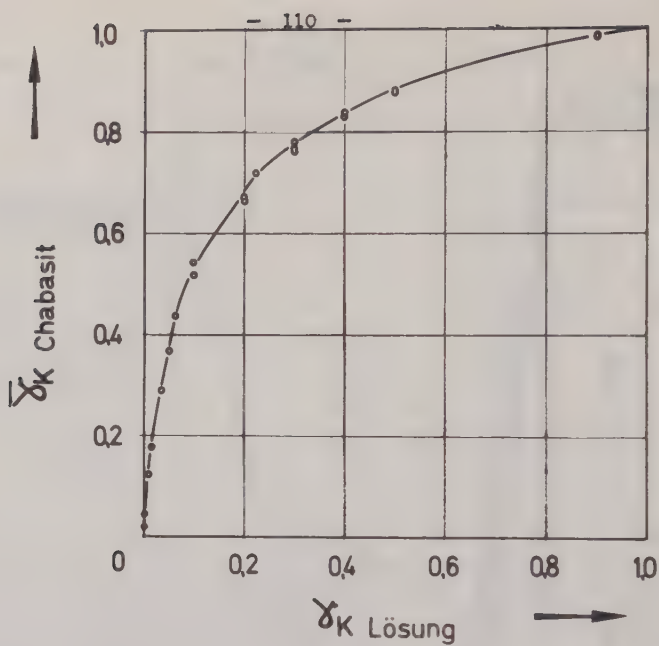


Abb. 47. Na-K Ionenaustausch-Isotherme. $\bar{\gamma}_K$ bzw. γ_K stellt den Äquivalent-Molenbruch der K-Ionen im Austauscher bzw. in der Lösung dar. Gesamtkonzentration 1

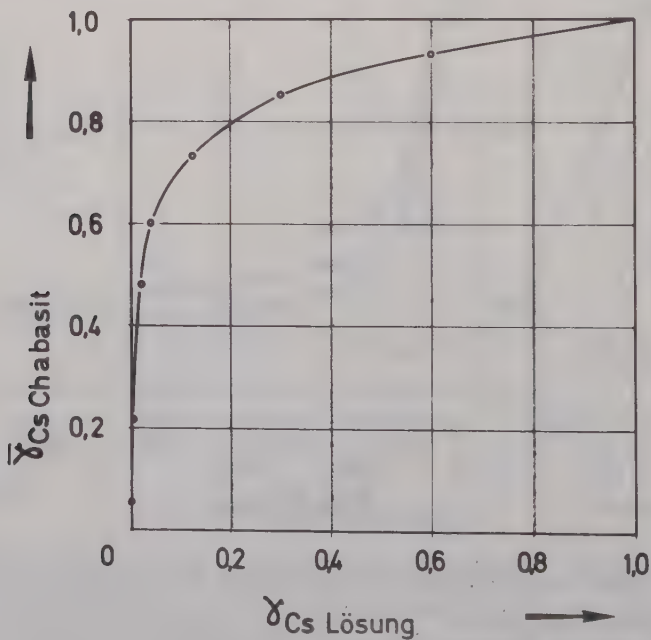


Abb. 48. Na-Cs Ionenaustausch-Isotherme. $\bar{\gamma}_{Cs}$ bzw. γ_{Cs} stellt den Äquivalent-Molenbruch der Cs-Ionen im Austauscher bzw. in der Lösung dar. Gesamtkonzentration 1 N. Temperatur 25 °C.

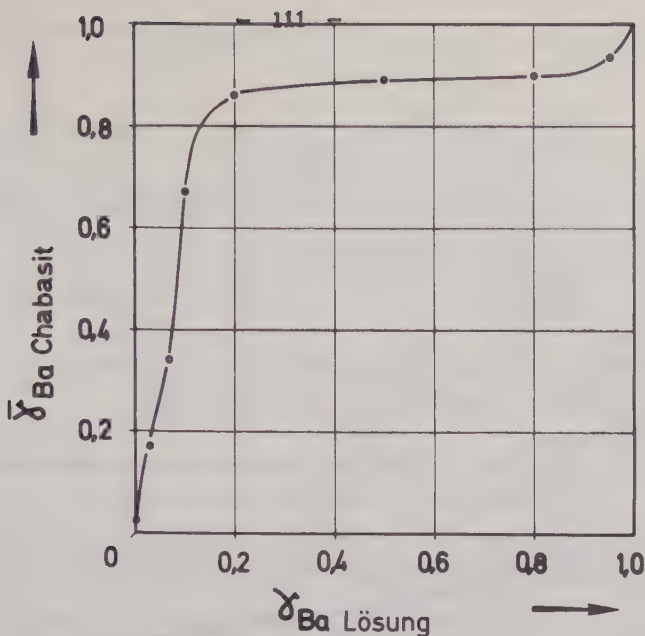


Abb. 49. Na-Ba Ionenaustausch-Isotherme. $\bar{\gamma}_{\text{Ba}}$ bzw. γ_{Ba} stellt den Äquivalent-Molenbruch der Ba-Ionen im Austauscher bzw. in der Lösung dar. Gesamtkonzentration 1 N. Temperatur 25 °C. (30)

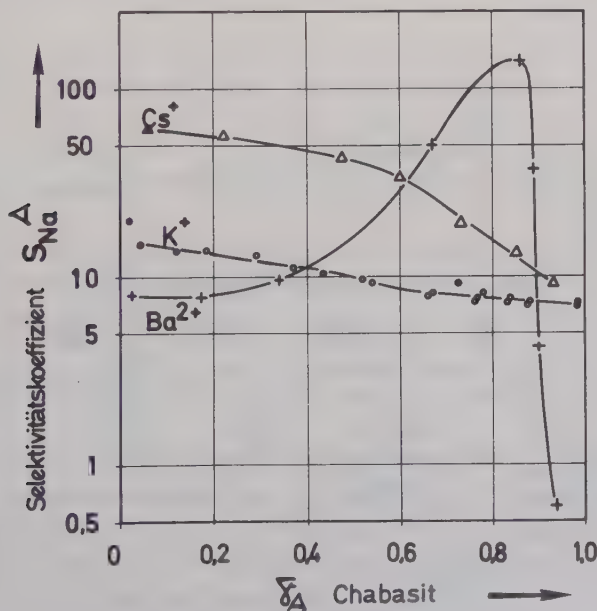


Abb. 50. Der rationale Selektivitätskoeffizient S_{Na}^A als Funktion des Äquivalent-Molenbruches $\bar{\gamma}_A$ der A-Ionen im Austauscher. A repräsentiert die Ionen K^+ , Cs^+ und Ba^{2+} .

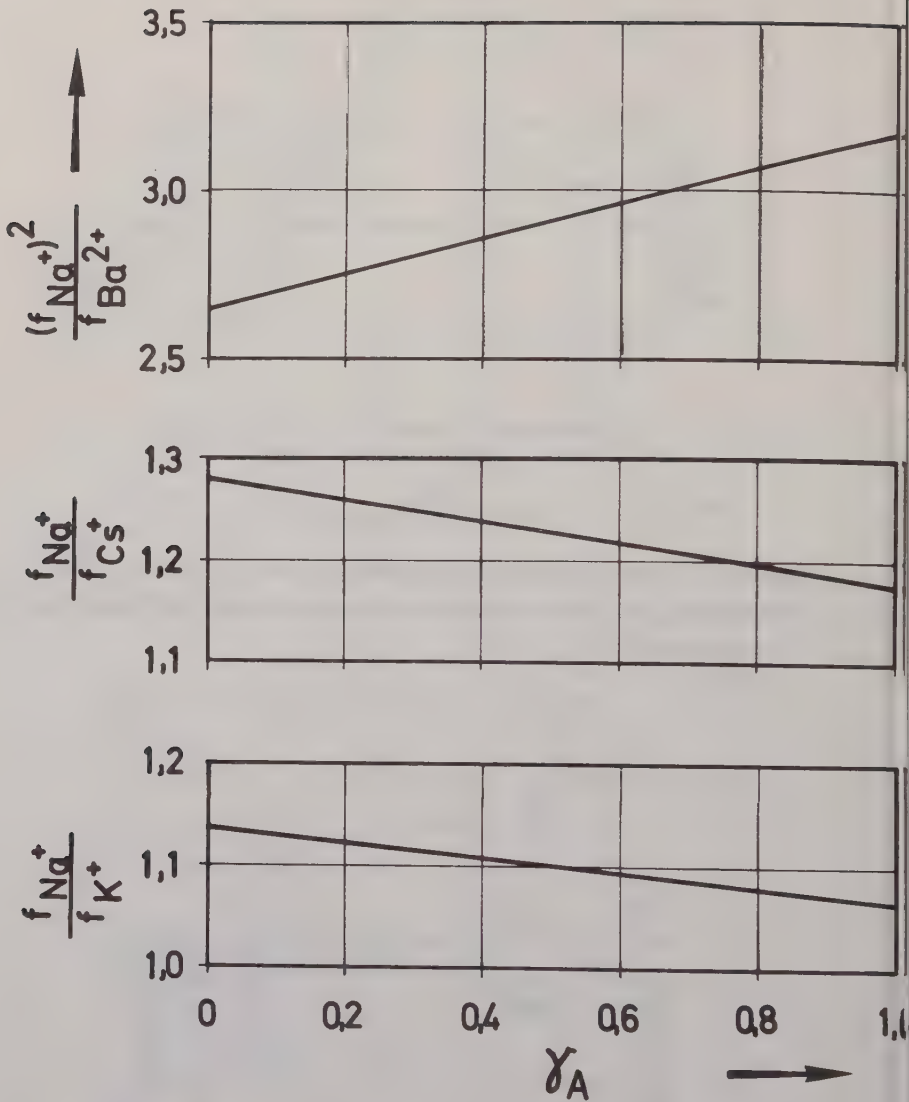


Abb. 51. Abhängigkeit des Verhältnisses der mittleren ionalen Aktivitätskoeffizienten $(f_{Na^+})^{z_A} / f_{A^+}$ vom Äquivalent-Molenbruch γ_A der A-Ionen in der Lösung. a.) A = Ba; b.) A = Cs; c.) A = K. (Errechnet nach den Gln. (61 und 62).

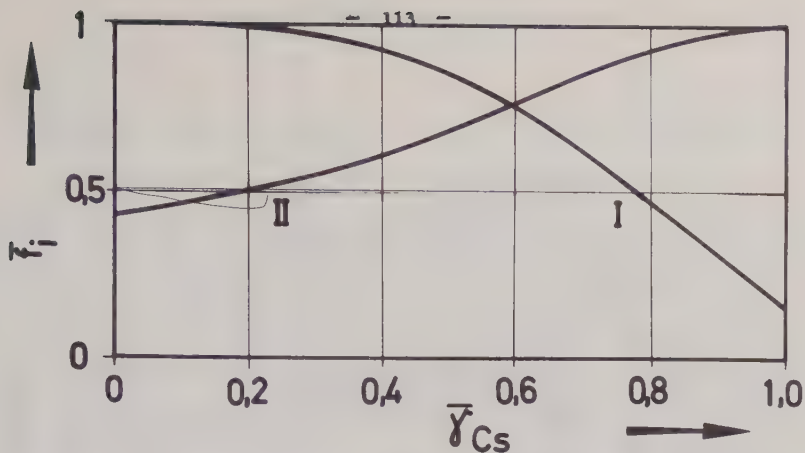


Abb. 54. Rationale Aktivitätskoeffizienten $\bar{f}_i$ im Austauscher mit $i = Cs$, Na als Funktion des Äquivalent-Molenbruches $\bar{y}_{Cs}$ der Cs-Ionen im Austauscher. Kurve I stellt die Aktivitätskoeffizienten der Na-Ionen, Kurve II die Aktivitätskoeffizienten der Cs-Ionen dar. (Errechnet nach den Gln. 55 und 56).

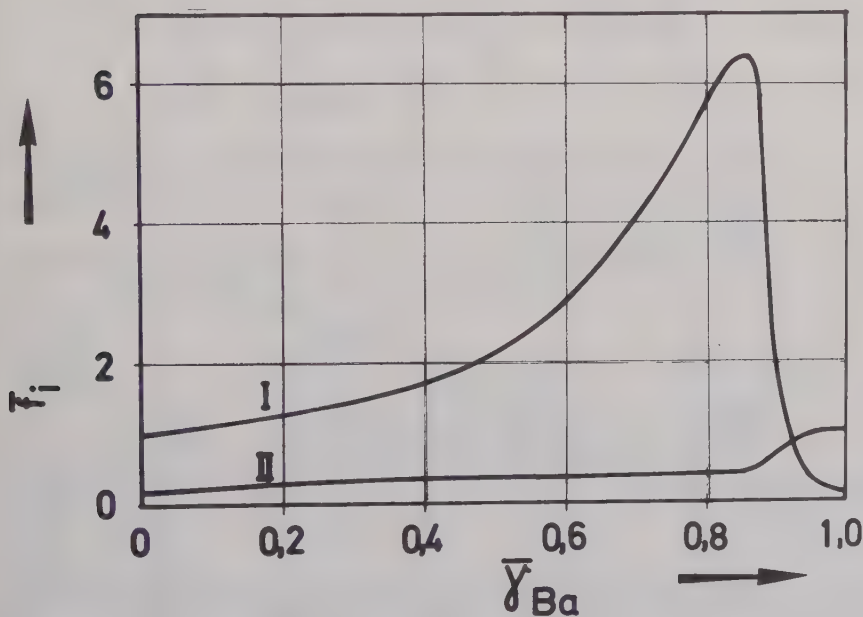


Abb. 55. Rationale Aktivitätskoeffizienten $\bar{f}_i$ im Austauscher mit $i = Ba$, Na als Funktion des Äquivalent-Molenbruches $\bar{y}_{Ba}$ der Ba-Ionen im Austauscher. Kurve I stellt dar die Aktivitätskoeffizienten der Na-Ionen, Kurve II die Aktivitätskoeffizienten der Ba-Ionen. (Errechnet nach den Gln. 55 und 56).

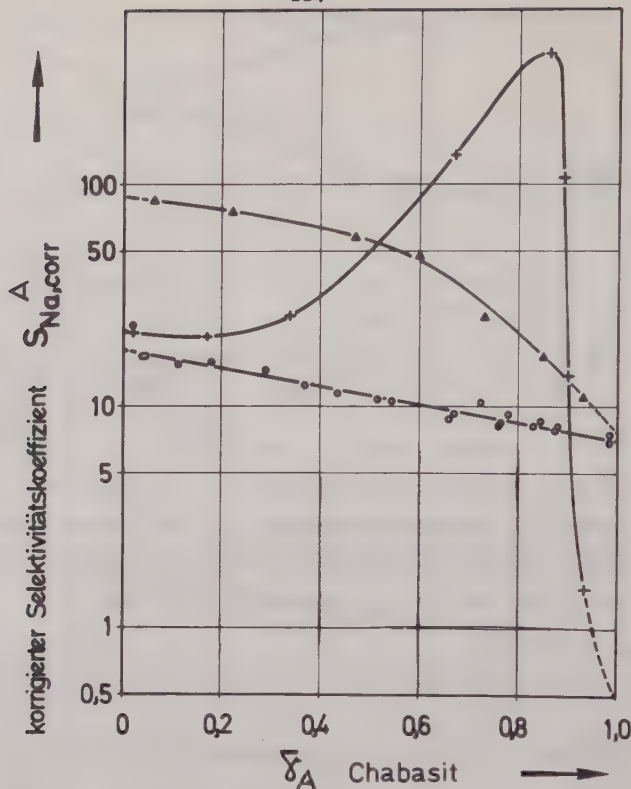


Abb. 52. Der korrigierte rationale Selektivitätskoeffizient $S_{Na,corr}^A$ als Funktion des Äquivalent-Molenbruches $\bar{\gamma}_A$ der A-Ionen im Austauscher. A repräsentiert die Ionen K^+ , Cs^+ und Ba^{2+} .

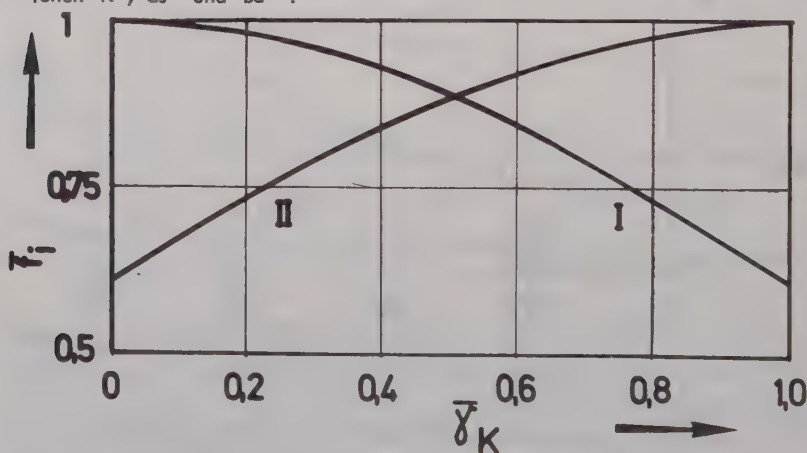


Abb. 53. Rationale Aktivitätskoeffizienten im Austauscher $\bar{\gamma}_i$ mit $i = K, Na$ als Funktion des Äquivalent-Molenbruches $\bar{\gamma}_K$ der K-Ionen im Austauscher. Kurve I stellt dar die Aktivitätskoeffizienten der Na-Ionen, Kurve II die Aktivitätskoeffizienten der K-Ionen. (Errechnet nach den Gln. 55 und 56).

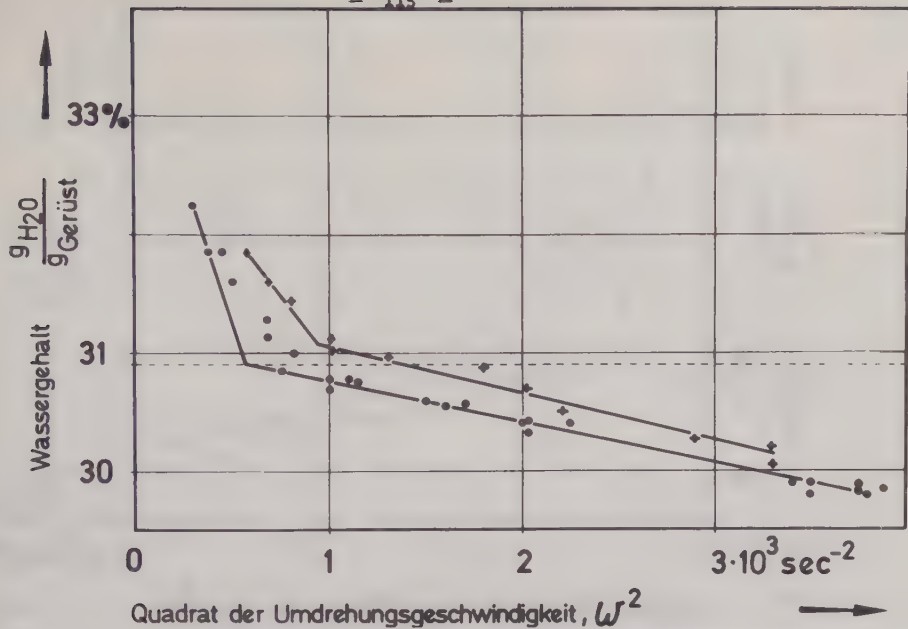


Abb. 56. Der Wassergehalt von Na-Chabasit als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer: + = 5 Minuten, o = 10 Minuten.

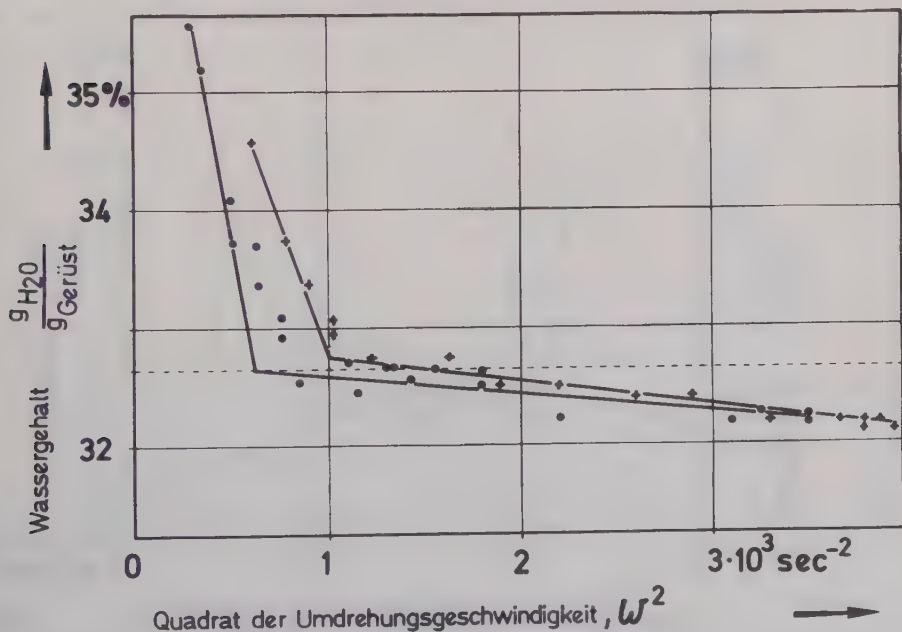


Abb. 57. Der Wassergehalt der Mischform (Na,K)-Chabasit mit $\bar{\gamma}_K = 0,20$ als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer + = 5 Minuten, o = 10 Minuten. Temperatur 25 °C.

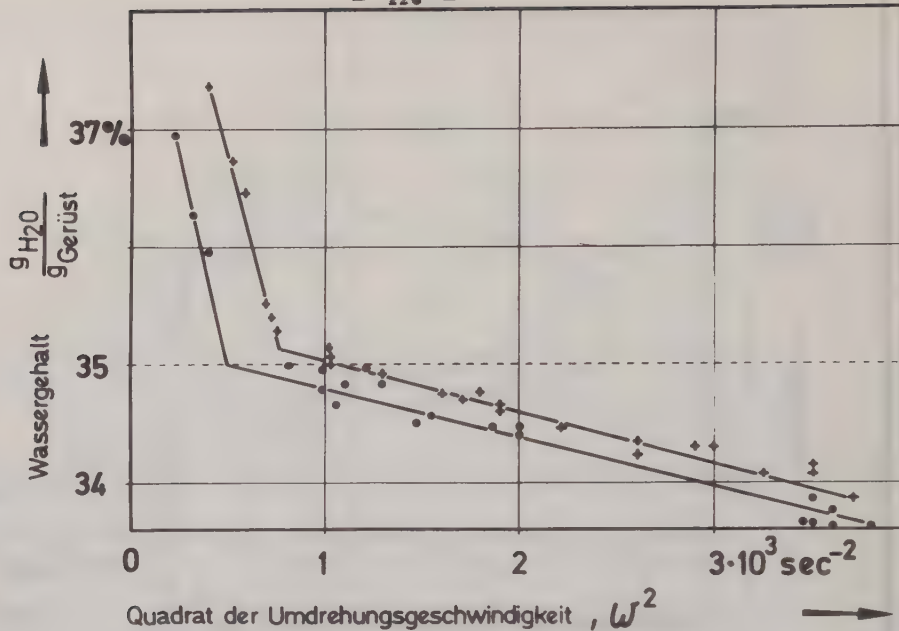


Abb. 58. Der Wassergehalt der Mischform (Na,K)-Chabasit mit $\bar{\gamma}_K = 0,50$ als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer + = 5 Minuten, o = 10 Minuten. Temperatur 25 °C.

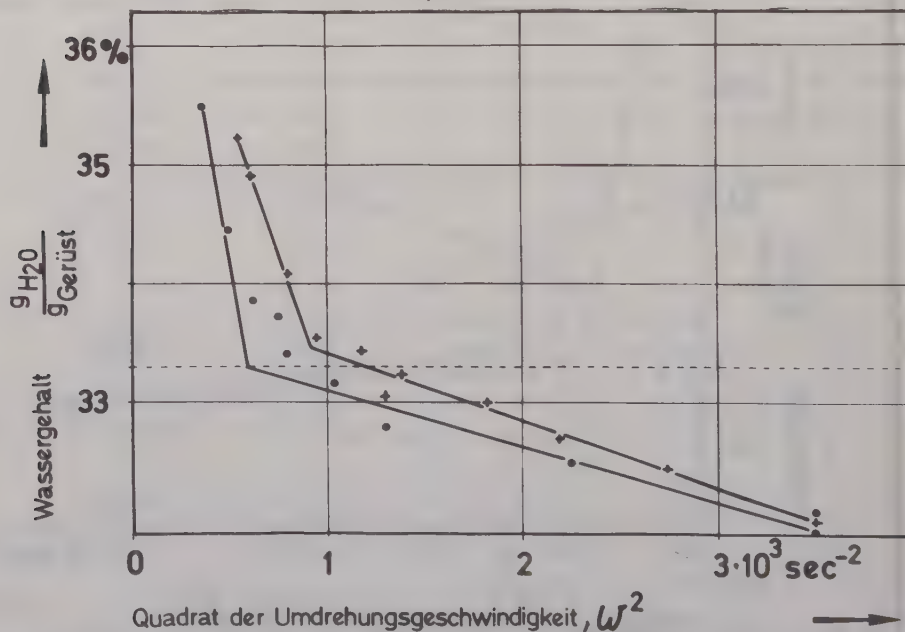


Abb. 59. Der Wassergehalt der Mischform (Na,K)-Chabasit mit $\bar{\gamma}_K = 0,75$ als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer + = 5 Minuten, o = 10 Minuten. Temperatur 25 °C.

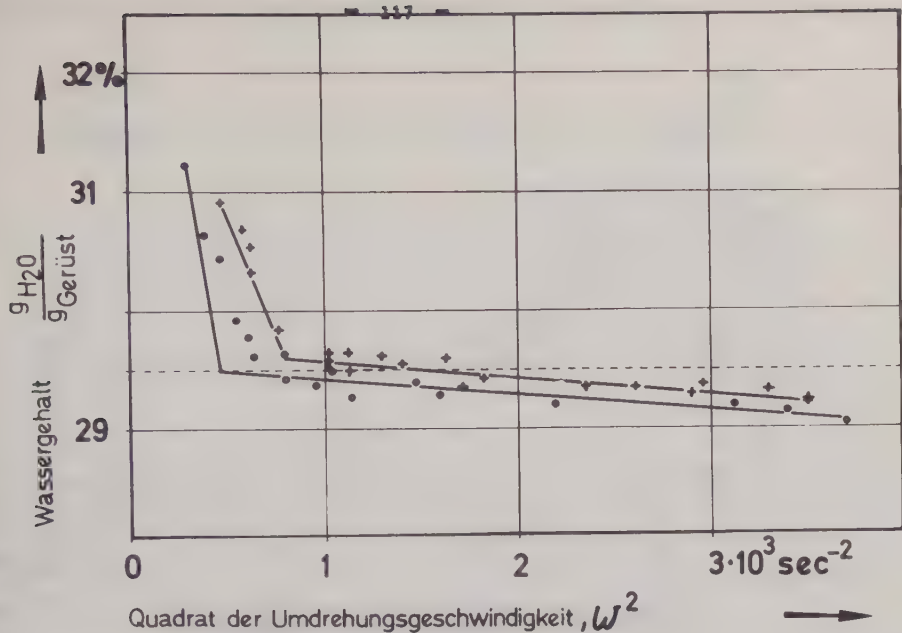


Abb. 60. Der Wassergehalt von Chabasit als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer : + = 5 Minuten , o = 10 Minuten.

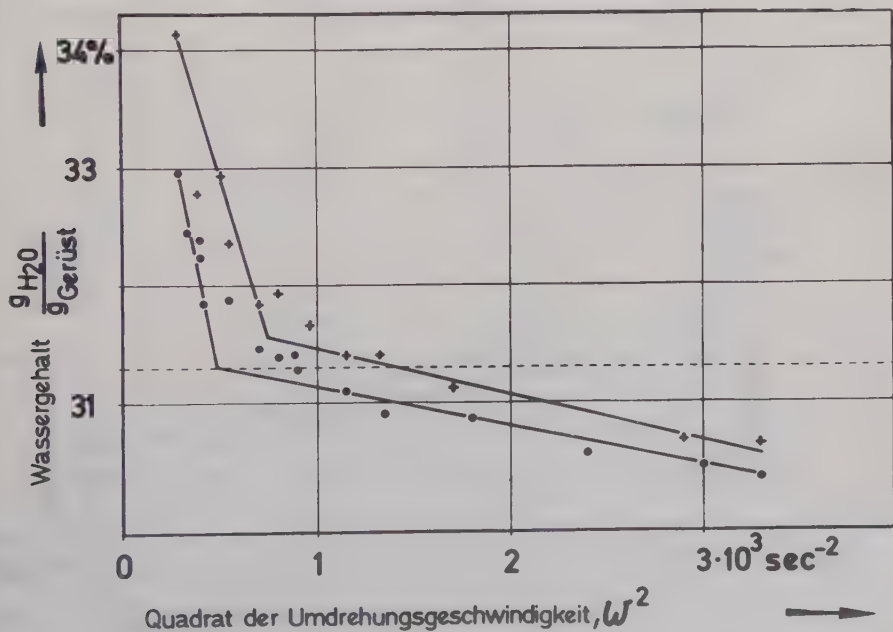


Abb. 61. Der Wassergehalt der Mischform (Na,Ba)-Chabasit mit $\bar{\gamma}_{Ba} = 0,35$ als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer + = 5 Minuten , o = 10 Minuten. Temperatur $25^\circ C$.

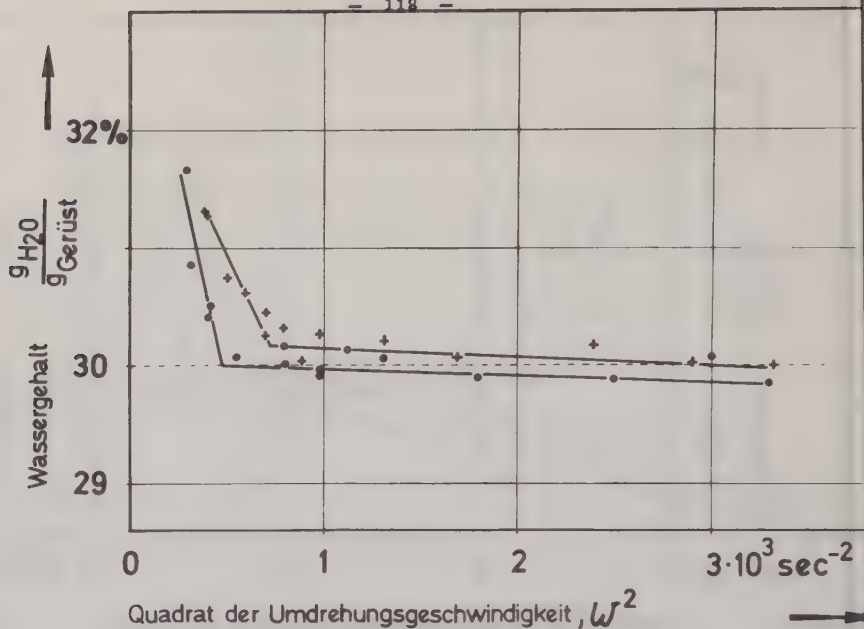


Abb. 62. Der Wassergehalt von Ba-Chabasit als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer: + = 5 Minuten, o = 10 Minuten.

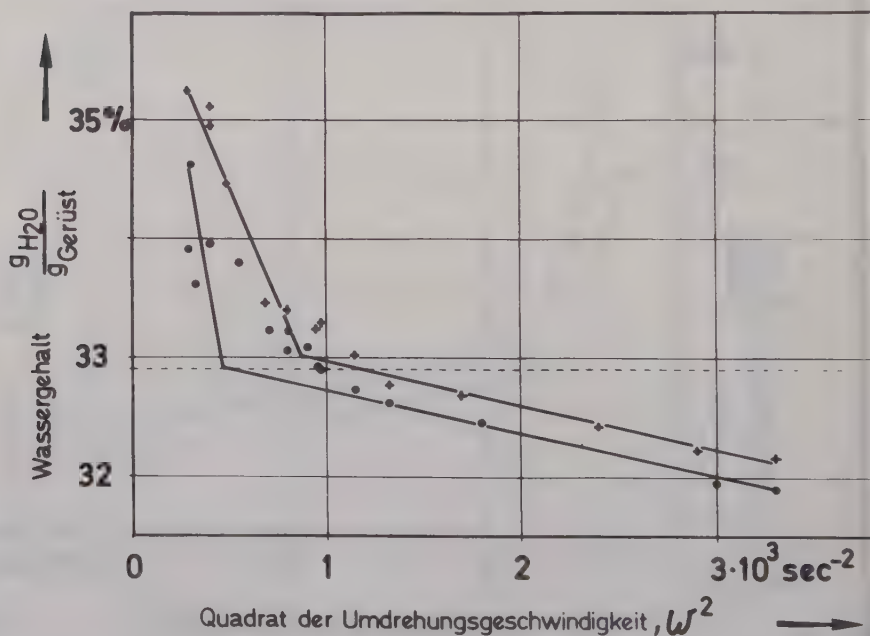


Abb. 63. Der Wassergehalt der Mischform (Na, Ba)-Chabasit mit $\bar{\gamma}_{\text{Ba}} = 0,70$ als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer + = 5 Minuten, o = 10 Minuten. Temperatur 25 °C.

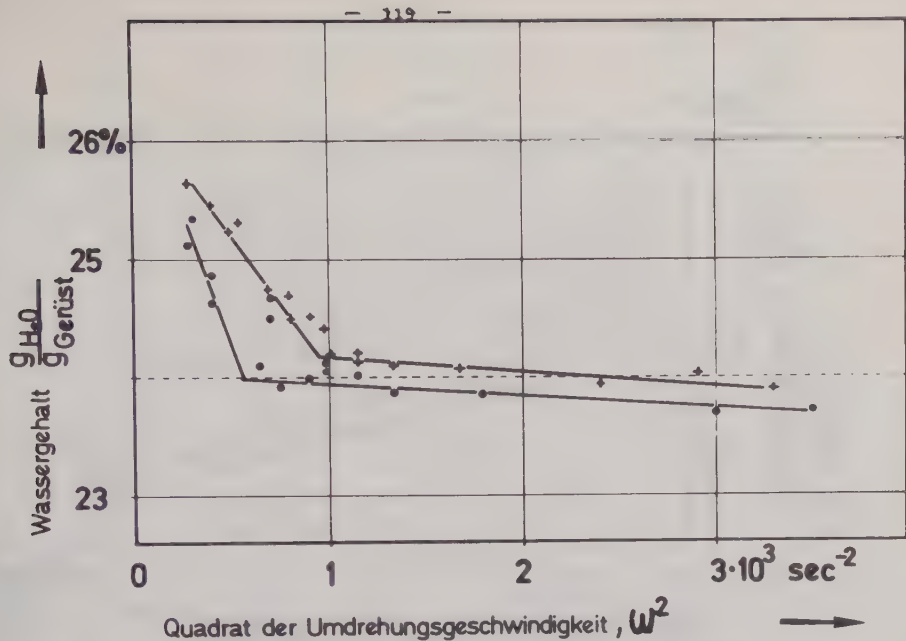


Abb. 64. Der Wassergehalt Cs-Chabasit als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer: + = 5 Minuten, o = 10 Minuten.

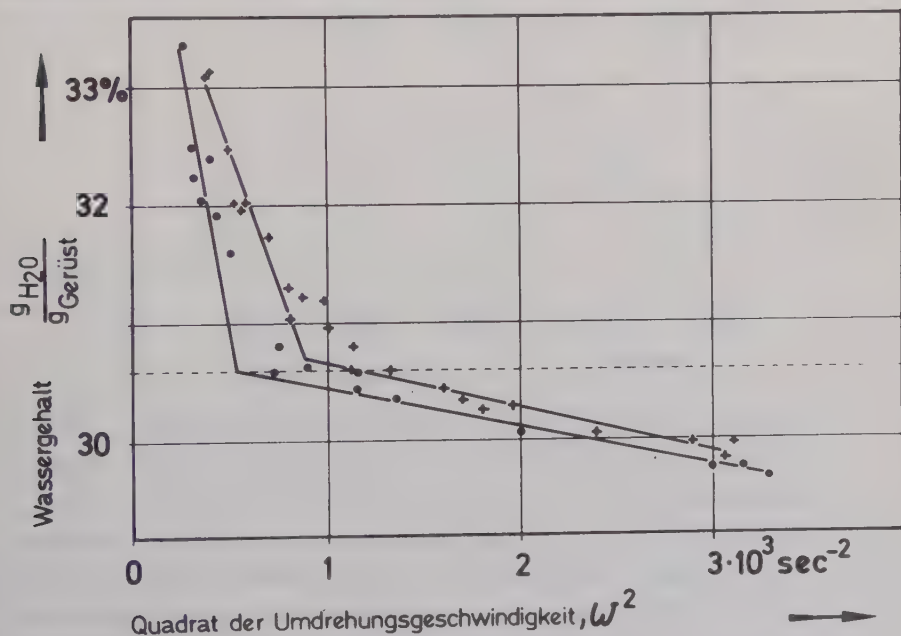


Abb. 65. Der Wassergehalt der Mischform (Na,Cs)-Chabasit mit $\bar{\gamma}_{Cs} = 0,475$ als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer + = 5 Minuten, o = 10 Minuten. Temperatur 25 °C.

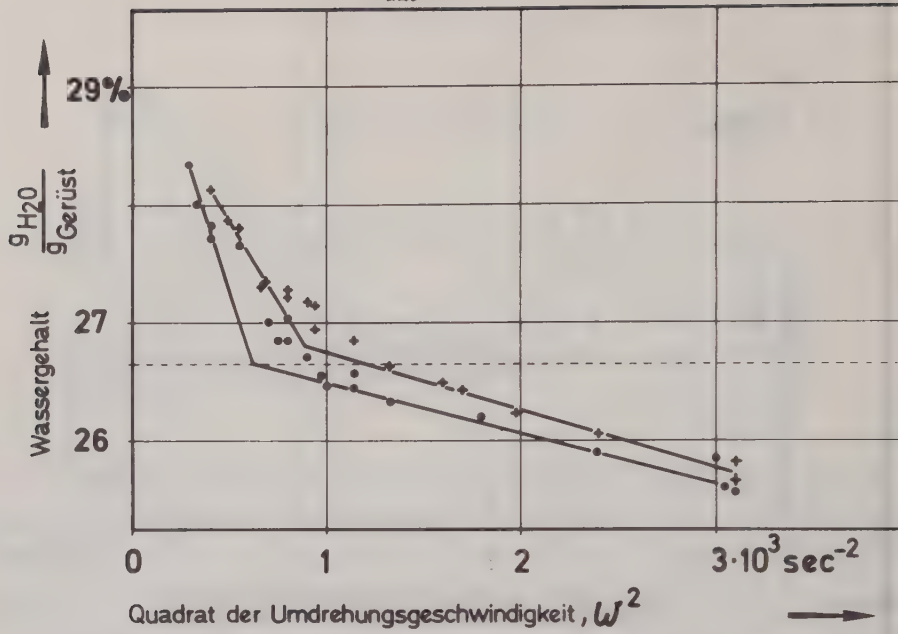


Abb. 66. Der Wassergehalt der Mischform (Na,Cs)-Chabasit mit $\bar{\gamma}_{Cs} = 0,75$ als Funktion des Quadrates der Umdrehungsgeschwindigkeit ω . Zentrifugationsdauer + = 5 Minuten, o = 10 Minuten. Temperatur 25 °C.

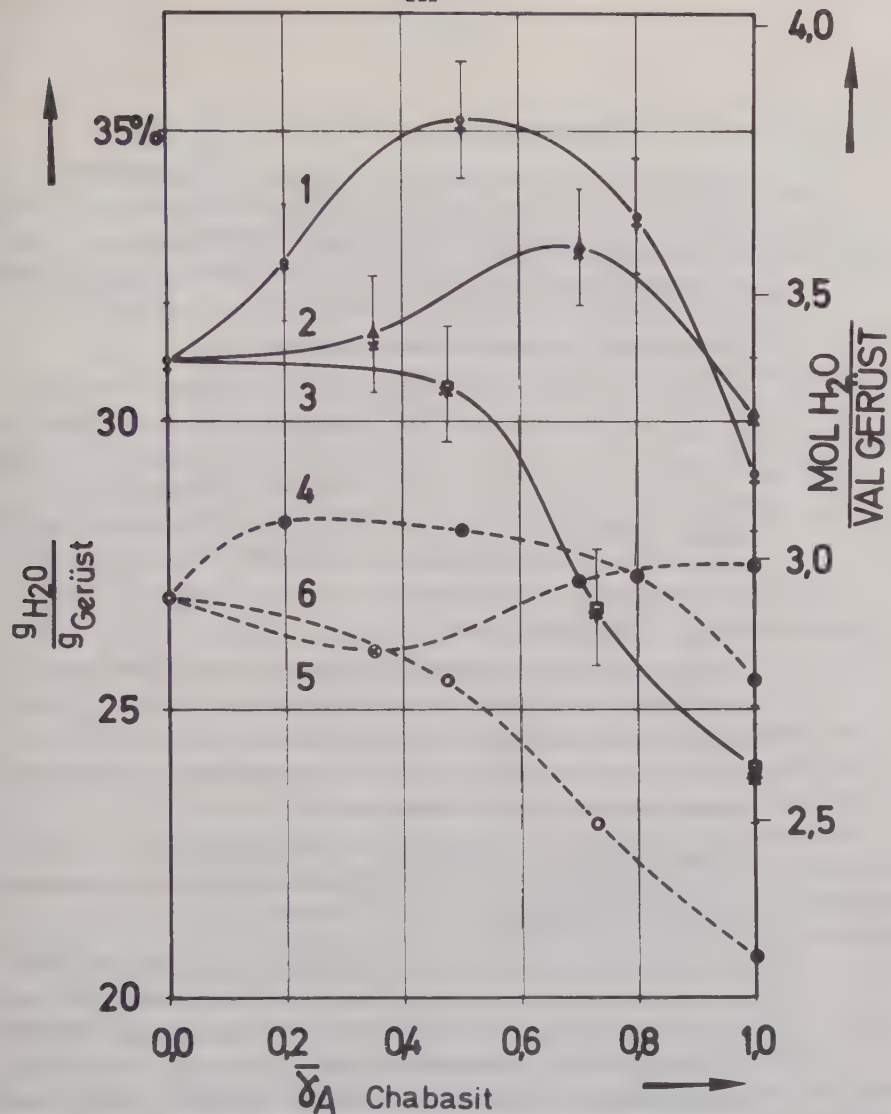


Abb. 67. Abhängigkeit des Wassergehaltes in Gramm Wasser / Gramm Chabasit-Gerüst bzw. in Mol H_2O / Val Gerüst als Funktion des Äquivalent-Molenbruches $\bar{\gamma}_A$ mit $A = K, Ba, Cs$. Kurve 1 und Kurve 4 gelten für (Na, K) , Kurve 2 und Kurve 5 für (Na, Ba) und Kurve 3 und Kurve 6 für (Na, Cs) Misch- und Reinformen. Hierbei ist zu beachten, daß $\bar{\gamma}_{Cs} = 1$ heißt: es sind insgesamt 77 % der Austauschkapazität durch Cs -Ionen zu besetzen. Die Kurven 1, 2, 3 wurden bei $a_w = 1$ bei $\circ, \Delta, \square$ durch eine Zentrifugationsdauer von 5 Minuten und $+, \times, *$ durch eine Zentrifugationsdauer von 10 Minuten erhalten. Die Kurve 4, 5, 6 entsprechen Wassergehalten bei Luftfeuchte etwa $0,3 \leq a_w \leq 0,6$. Die Punkte einer Kurve wurden am gleichen Tag gemessen, Punkte verschiedener Kurven an anderen Tagen gemessen.

5.7. Fehlerbetrachtung.

Die Genauigkeit der Einwaage der aus unangebrochenen Behältern stammenden und bei 130°C getrockneten Salze bei Mengen bis zu 1000 g war 0,01 g. Die Wägungen kleinerer Mengen bis 100 g wurden bis auf 0,1 mg genau vorgenommen. Fehler bei der Herstellung der Eichlösungen für AES und AAS durch Konstriktionspipetten sowie bei den Austauschlösungen sind vernachlässigbar gering.

Bei den kinetischen Austauschmessungen wirken sich die Temperaturschwankungen in Schwankungen der Ionenbeweglichkeiten aus. Nach der Arrhenius'schen Gleichung mit Werten von Brooke und Rees (41) ändern sich die Werte für D_{Na}^* und D_K^* im homoionischen Formen bei 1°C Temperaturänderung bis zu 4 o/o. Da die Temperaturkonstanz 0,05°C betrug, beträgt die Beweglichkeitsänderung 0,2 o/o, wodurch sich für den Unterschied von D_{AB}^* maximal zu $2 \times 0,2$ o/o für D_{Cs}^* $2 \times 0,3$ o/o für D_{Ba}^* $2 \times 0,8$ o/o ergibt.

Infolge der vielen Handgriffe bei der zeitlichen Fixierung der Anfangs- und Endpunkte der Austauschvorgänge (s. 4.3.3.1.), tritt bei Reaktionen unter einer Minute ein maximaler Zeit-Fehler von 1 o/o auf. Bei einer Reaktionsdauer von mehreren Stunden ist dieser als vernachlässigbar gering zu bezeichnen.

Der Messfehler muss insgesamt bei kinetischen Messungen zu 2 o/o, bei Gleichgewichtsmessungen und Reaktionen mit grossen Austauschzeiten kleiner 1 o/o abgenommen werden.

Bei der Bestimmung der ausgetauschten Ionenmenge geben eine Reihe von Fehlern ein. Wegen des hohen Verbrauchs der Gasmengen trat ein Absinken vor allem von O_2 auf. Um hierdurch eine Anzeigenverminderung zu vermeiden musste mehrmals das Ventil nachreguliert werden. Die Nullpunktstrift durch einen Temperaturgradienten im Gerät konnte durch frühzeitiges Einschalten des Gerätes vermieden werden. Die Verkrustung der Brennerdüse durch verdampftes Salz wurde durch periodisches Ansaugen von entionisiertem Wasser bzw. verdünnter HCl beseitigt. Das Absinken des Lösungsstandes in den Ausgangsschälchen ergab geringere Anzeigen. Daher wurden die Ausschlagshöhen des Schreibers gemittelt. Die Auftragung in DIN A 3 mm - Papier erhöhte die Ablesegenauigkeit.

Bei der Minimalisierung aller Fehler durch die erwähnten Regelungen ergeben sich Absolutfehler von 4 - 5 o/o für Ionenkonzentrationen

von 100 - 400 und 0 - 10 μ Val/l und etwa 3 o/o für 20-100 μ Val/l.

Da die Ionenmengen Q bei der Berechnung des Umsatzgrades U insgesamt viermal eingehen, wurden die Q_0 , Q_{∞} , Q_t - und zwar jener Gehalt an Ionen, der zum geringeren Anteil im Austausch war - je etwa 10 mal bestimmt und die Werte gemittelt.

Da die Endpunkte der Konzentrationsintervalle und die BW 2-3 mal gemessen wurden, ergibt sich dafür eine Standardabweichung kleiner 1 o/o und der Umsatzbruchteil für U eine Abweichung von 1 - 2,5 o/o (s. Fehlerabgrenzungen in den Abb. 26-43). Infolge der kontinuierlich abnehmenden Steigungen der Umsatzkurven sind die Fehler der Halbwertszeiten zur Seite kleiner Austauschzeiten stets geringer als zur Seite grösserer (s. Ab. 44, 45, 46)

Als Fehler bei der Bestimmung der Wassergehalte treten auf:

1. Trocknungsfehler, 2. Änderungen der Zentrifugendrehzahl,
3. Änderungen der Temperatur während der Zentrifugation,
4. Wasseradsorption bis zum Zeitpunkt der Wägung und
5. Unterschiedliche Füllhöhe bzw. Zentrifugalbeschleunigung der Proben. Der ausgesprochenen Reaktivität des ausgeheizten Zeolithes ist es zuzuschreiben, dass nach dem Ausheizen trotz Aufbewahrung in Schliffgläsern, Auslegung von pulverisiertem P_2O_5 im Exsicator und langsameren Abpumpens der Luft, Schwankungen der Trockengewichte auftreten. Dadurch ergaben sich Abweichungen bis zu maximal 4 o/o. Durch wiederholtes Ausheizen ergab sich ein Fehler von 2 o/o, für die Gerüstkapazität ein Fehler von 5 o/o.

Zu 2. die Grösse des Fehlers der Drehzahlen liegt bei 1 o/o.

Zu 3. die Temperaturänderung im Zentrifugenraum war 2 o/o. Dieser Betrag kann sich wegen des luftdichten Abschlusses innerhalb der kurzen Zentrifugationszeiten kaum auswirken. Die Wasseradsorption 4. wurde durch eine eigene Messung berücksichtigt. Punkt 5. bewirkt eine ungleiche Kraft auf die übereinanderliegenden hydratisierten Zeolithschichten, wodurch ein "Verschmieren" der Messpunkte des freien und gebundenen Wassers auftritt und der Knickpunkt interpoliert werden muss. Insgesamt ergibt sich für die Wassergehalte ein Fehler von 3 o/o.

6. Diskussion

6.1 Na-K Austausch

Die vorliegenden Experimente brachten das für einen anorganischen Ionenaustauscher erstmalig aufgezeigte Ergebnis, dass die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen nach steigenden und entsprechend fallenden K-molenbrüchen $\bar{Y}_K$ im Austauscher, sowohl bei integralen Umbeladungen als auch bei differentiell kleinen Umbeladungen, - mit Ausnahme bei $\bar{Y}_K$ nahe unterschiedlich sind (Abb.44).

Zur Diskussion benützen wir als Mass der Austauschgeschwindigkeit die Halbwertszeiten $t_{1/2}$, die direkt den Umsatz-Zeit Kurven entnommen sind. *) Die Umbeladung von der Homoionischen Na-Form in die homoionische K-Form erfolgt mit grösserer Geschwindigkeit als die Rückreaktion. Desgleichen verläuft ausgehend von der reinen Na-Form der Austausch in die K-reichere Form jedes differentiellen Teilbereiches mit grösserer Geschwindigkeit, d.h. mit kleinerer Halbwertszeit als die im entsprechenden Teilbereich stattfindende Rückreaktion. Die Folge der differentiellen Umbeladungen zeigt, dass bei grösser werdenden Kaliumkonzentration im Austauscher beide Reaktionsgeschwindigkeiten schneller werden und sich immer mehr angleichen um bei $\bar{Y}_K$ nahe 1 etwa gleiche Beträge anzunehmen.

*) Zur Ermittlung der Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} ist eine genaue Kenntnis der Oberflächengestalt (z. B. Kugelform) der Probe unerlässlich. Die Literatur (38,70) und auch die Erfahrung zeigt, dass natürliche Zeolithe immer eine Vielzahl von Sprünge aufweisen. Ein anschauliches Bild vermittelt uns davon Abb. 2ob-d. Es wurde zwar versucht die wahre Oberfläche durch BET-Adsorptions-Isothermen zu ermitteln, doch, berücksichtigt diese Methode nicht, dass während der Diffusion in wässriger Lösung, sich in den Sprüngen Konzentrationsgradienten der diffundierenden Ionen ausbilden. Diese können durch Rührung nicht abgebaut werden. Diese Tatsache steht aber im Gegensatz zur Voraussetzung einer reinen Partikeldiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt.

Zur Klärung der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der differentiellen Hin- und Rückreaktionen im System Na-K versuchen wir zunächst die von Dickel und Mitarbeiter (61-63,73,76) für Ionenaustauscher-Harze entwickelte Theorie zu benutzen. Nach dieser Theorie tritt durch Reibungswechselwirkung von Ionen- und Wasserfluss, je nach Menge des Wassertransportes, ein Unterschied der Geschwindigkeit zwischen Hin- und Rückreaktion auf (Osmotischer Sprung) (61-63,73,76). Ist in einem Intervall kein Wassertransport vorhanden, so bedeutet dies gleiche Geschwindigkeiten für beide Reaktionsrichtungen.

Aufgrund des von uns gefundenen Wassergehaltsmaximums bei einer Mischform von $\bar{Y}_K = 0,5$ (s. Abb. 67), müsste nach der obigen Theorie an dieser Stelle Hin- und Rückreaktion gleich schnell verlaufen, d.h. es müssten hier auch die Halbwertszeiten gleich sein. Dies wird jedoch nicht beobachtet.

Die Tatsache, dass der Wassertransport für die Kinetik des Na-K Ionenaustausches an Chabasit nicht ausschlaggebend ist, ist nicht verwunderlich, da dieser nach Abb. 67 ohnehin im ganzen Bereich sehr gering ist. Für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktionen müssen also andere Gründe angeführt werden.

Wie in Abschnitt 2 gezeigt, können auch unterschiedliche Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Na}^* und D_K^* , sowie die Selektivität des Austauschers für das beobachtete Verhalten verantwortlich sein.

Wir wollen zunächst versuchen, in welcher Weise der Term der Beweglichkeit nach 2.2.1 mit Werten für die Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Na}^* und D_K^* aus der Literatur (42) die Unterschiede der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen wiedergeben kann. Da bisher weder die Selbstdiffusionskoeffizienten von Natrium, noch die von Kalium bei unterschiedlichen Mischbeladungen beider Ionenarten gemessen wurden, verwendeten wir jene der homoionischen Austauscherformen. Durch Reduktion der Werte auf 25°C aufgrund der angegebenen Arrheniusgleichung (42) ergibt sich für:

$$D_{Na}^* = 12,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_K^* = 8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Nach Gl. (12) ergibt sich hiermit ein Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} , wie er in Abb. 68 dargestellt ist (ähnlich Fall $a_1 b_1 c_2$). Nach dem auf Seite 8 Gesagtem, bedingt dieser Verlauf von D_{AB} eine grössere Austauschgeschwindigkeit der differentiellen Reaktionen zu ansteigenden K-Molenbrüchen und eine geringere Geschwindigkeit in Richtung abnehmender $\bar{\gamma}_K$. Aufgrund des steileren Anstiegs der D_{AB} Kurve bei grösseren $\bar{\gamma}_K$ missten die Geschwindigkeitsunterschiede beider Reaktionsrichtungen in diesem Bereich am grössten sein.

Das erste Teilergebnis des Beweglichkeitsterms stimmt mit den experimentellen Befunden überein, das zweite Teilergebnis wird jedoch nicht beobachtet.

Errechnet man den Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} nach Gl. (32) und Gl. (37) mit den Aktivitätskoeffizienten der Natrium und Kalium-Ionen im Austauscher aus Abb. 53, so ergibt sich hierfür die in Abb. 69 gezeigte Abhängigkeit (ähnlich Fall $a_1 b_2 c_1$).

Der Verlauf von D_{AB} nur bei Berücksichtigung des Selektivitätsterms hätte an der Stelle des Maximums bei $\bar{\gamma}_K = 0,5$ gleiche Geschwindigkeiten für beide Reaktionsrichtungen zur Folge. Der Abfall von D_{AB} im Bereich von $0,5 < \bar{\gamma}_K < 1$ zeigt an, dass hier die Reaktion nach steigenden $\bar{\gamma}_K$ langsamer wäre als die Rückreaktion. Dieses Verhalten wird in den erwähnten Bereichen nicht beobachtet (Abb. 44).

Fasst man jedoch den Na-K-Austausch auf als Überlagerung beider Effekte, also sowohl durch die Beweglichkeit der Ionen als auch durch die Selektivität des Austauschers verursacht (s. 2.2.4) und multipliziert die entsprechenden D_{AB} Beträge beider Terme, so erhält man einen in Abb. 70 gezeigten Verlauf für D_{AB} .

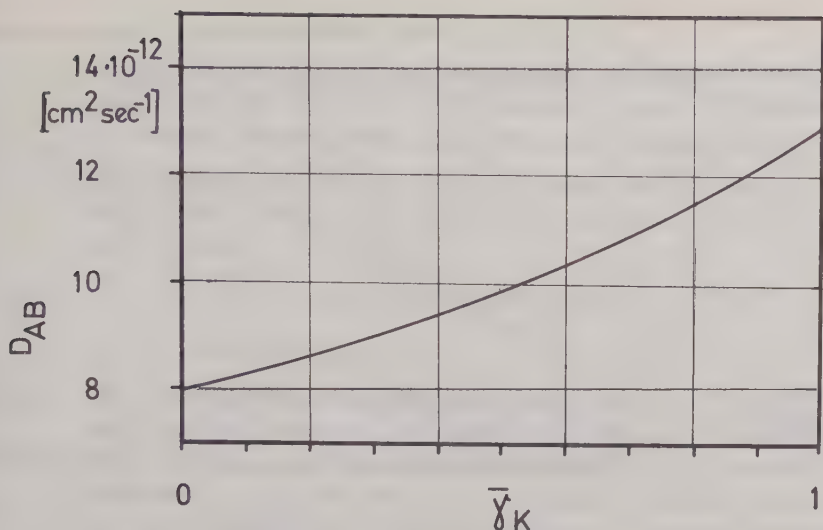


Abb. 68: Abhängigkeit des Beweglichkeitsterms des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} nach Gl. (12) mit den Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{Na}^* = 12,9 \cdot 10^{-12} \text{ (cm}^2 \text{ sec}^{-1})$ und $D_K^* = 8 \cdot 10^{-12} \text{ (cm}^2 \text{ sec}^{-1})$ vom Äquivalent-Molenbruch $\bar{\gamma}_K$ der K-Ionen im Austauscher.

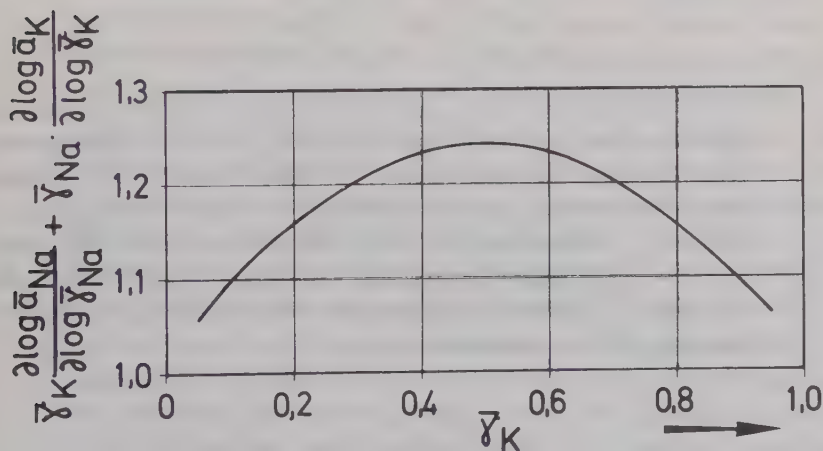


Abb. 69: Abhängigkeit des Selektivität-Terms im Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} vom Äquivalent-Molenbruch $\bar{\gamma}_K$ der K-Ionen im Austauscher.

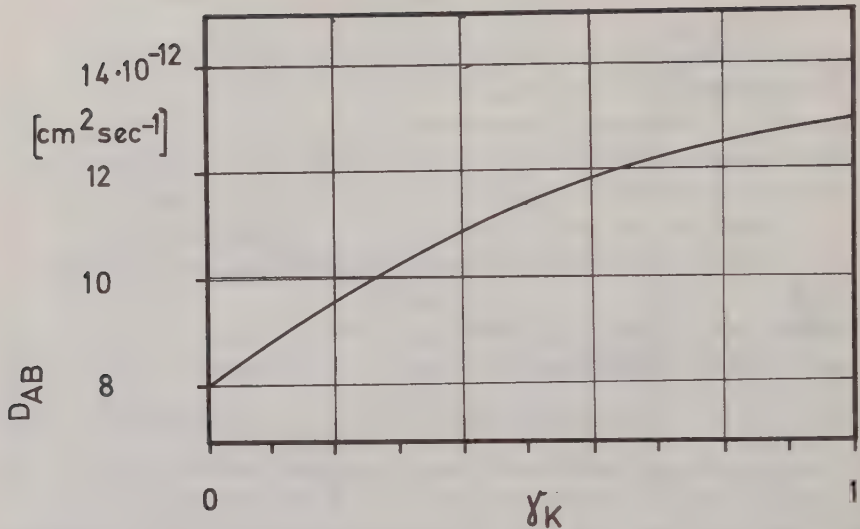


Abb. 70: Abhängigkeit der Überlagerung des Terms der Beweglichkeit aus Abb. 68 und des Terms der Selektivität aus Abb. 69 im Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} vom Äquivalent-Molenbruch $\bar{\gamma}_K$ der K-Ionen im Austauscher.

Die grossen Beträge von D_{AB} des Selektivitätsterms im Mittelteil des Umladungsbereiches heben jene geringen D_{AB} Werte des Beweglichkeitsterms in diesen Bereichen stärker an. Dadurch ergibt sich der stärkste Anstieg bei kleinen $\bar{\gamma}_K$ und ein sehr flacher Verlauf für D_{AB} bei grossen $\bar{\gamma}_K$. Aufgrund des auf Seite 8 Gesagten entspricht das einem grossen Geschwindigkeitsunterschied bei kleinen $\bar{\gamma}_K$ und von mittleren $\bar{\gamma}_A$ zu grossen $\bar{\gamma}_K$ einem stetig abnehmenden Geschwindigkeitsunterschied zwischen Hin- und Rückreaktion.

Die Überlagerung der Terme der Beweglichkeit und der Selektivität (43) ergeben somit Geschwindigkeitsverhältnisse für Hin- und Rückreaktion die in guter Übereinstimmung mit den Messungen (Abb.44) stehen.

Ferner erklären die mit zunehmenden $\bar{Y}_K$ zunehmenden D_{AB} Werte die in dieser Richtung ebenfalls zunehmenden Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktionen.

6.2. Na-Cs Austausch

Die in Abb.45 dargestellten Ergebnisse der kinetischen Messungen der Na-Cs Austauschreaktionen sind gegenüber den Na-K Austauschreaktionen um gut den Faktor 20 langsamer. Dies gilt auch für die integralen Austauschumbeladungen, deren Geschwindigkeitsunterschied noch grösser ist als jener im Na-K System. In beiden Systemen ist das Ersetzen der Na-Ionen im Austauscher durch die Ionen K bzw. Cs der integralen Umbeladungen schneller als die Umkehrreaktion. Ähnlich ist auch der Verlauf der Halbwertszeiten differentieller Umbeladungen der beiden Systeme Na-K und Na-Cs im Reaktionsbereich $0 < \bar{Y}_{Cs} < 0,5$. An der Stelle $\bar{Y}_{Cs} = 0,5$ erreicht die Reaktion nach zunehmenden $\bar{Y}_{Cs}$ die grösste Reaktionsgeschwindigkeit, um dann in Austauschbereichen mit grösseren Cäsiumgehalten wieder langsamer zu werden. Eine derartige, maximale Austauschgeschwindigkeit im Innern des Umbeladungsbereichen ist überraschend und bei anorganischen Austauschern bislang nicht gefunden worden.

Ausgehend von der homoionischen Cs-Form (= 77 o/o Cs-Beladung, wegen sterischer Hinderungen) weisen die differentiellen Austauschreaktionen zunächst die grösste Geschwindigkeit auf. Die Austauschgeschwindigkeit wird aber mit zunehmenden Na-Gehalten, ähnlich dem Na-K System, stetig langsamer. Die kleinste und grösste Halbwertszeit im System Na-Cs liegt um den Faktor 18 auseinander, jene im System Na-K um den Faktor 60.

Zunächst versuchen wir wieder, die Unterschiede der Hin- und Rückreaktionen des Systems Na-Cs (s. Abb.45) durch den aus Abb.67 ersichtlichen Wassertransport nach den Vorstellungen von Dickel und Mitarbeitern (61-63, 75,76) zu verstehen. Dementsprechend müsste das Verhältnis der Halbwertszeiten für Hin- und Rückreaktion im Umbeladungsbereich von $0 < \bar{Y}_{Cs} < 0,5$ bei dem kein Wassertransport erfolgt nahe dem Wert eins liegen,

tatsächlich erstrecken sich diese Werte jedoch bis zu fünf. Der ständig zunehmende Wassertransport in anschliessenden Bereichen steht ebenfalls Widerspruch zu den hier, nahezu als gleich gross gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten. Ebenso müsste entsprechend diesen Vorstellungen an der Stelle $\bar{\gamma}_{Cs} = 0,65$, bei der Hin- und Rückreaktion gleich schnell sind, der Wassertransport verschwinden. Ein entsprechendes Extremum im Wassergehalt, ähnlich am System Na-K, wurde jedoch experimentell nicht gefunden (s. Abb. 67). Eine Erklärung der unterschiedlichen Hin- und Rückreaktion durch den Wassertransport (osmotischer Sprung (61-63, 73, 76) ist also auch hier nicht möglich. Wir wollen nun versuchen, die Na-Cs Messergebnisse (Abb. 45) durch die Terme der Beweglichkeit nach Gl. (12) und der Selektivität nach Gl. (32) mit den Aktivitätskoeffizienten der Abb. 54 zu erklären.

Da der Wert des Selbstdiffusionskoeffizienten von Cäsium kleiner als etwa 1/25 desjenigen von Natrium-Ionen ist (18), ergibt sich für den Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} eine noch steilere Kurve als im Grenzfall $a_1 b_1 c_2$ (S. 14) dargestellt ist. Aufgrund eines solchen D_{AB} -Verlaufes kann ein Überschneiden der beiden Kurven in Abb. 45 jedoch nicht geklärt werden.

Der Term der Selektivität nach Gl. (30) und Gl. (32) wurde durch Integrationen der Gln. (33) und (34) und der Bildung der logarithmischen Ableitungen auf graphischem Weg ermittelt. Hieraus ergibt sich der Verlauf des in Gl. (30) benötigten Faktors

$$F = \bar{\gamma}_{Na} \frac{\partial \log \bar{a}_{Cs}}{\partial \log \bar{\gamma}_{Cs}} + \bar{\gamma}_{Cs} \frac{\partial \log \bar{a}_{Na}}{\partial \log \bar{\gamma}_{Na}}$$

wie in Abb. 71 dargestellt. Der Selektivitätsterm steht in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den Verhältnissen der Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktionen. Denn das Auftreten eines Maximum im Selektivitäts (d.h. $D_{AB} = \text{const.}$ in diesem Bereich), kann zwanglos die an dieser Stelle beobachteten gleichen Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion erklären.

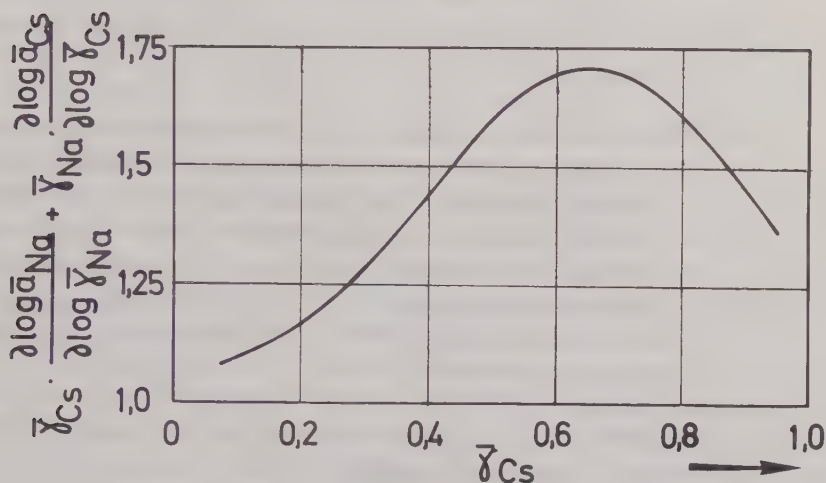


Abb. 71. Abhängigkeit des Selektivitätsterms im Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} vom Äquivalent-Molenbruch $\bar{\gamma}_{Cs}$ der Cs-Ionen im Austauscher.

Der Anstieg des Selektivitätsterms von $0 < \bar{\gamma}_{Cs} < 0,65$ entspricht nach Fall $a_1 b_2 c_1$ einem Verhältnis der Halbwertzeiten der Hin- und Rückreaktionen kleiner 1, der Abfall von $0,65 < \bar{\gamma}_{Cs} < 1$ einem Verhältnis $\tau_{1/2}^{\rightarrow} / \tau_{1/2}^{\leftarrow}$ größer 1.

Wenngleich die Beträge des Cs-Selektivitätsterms bis etwa um den Faktor 6 grösser sind als jene des K-Selektivitätsterms, ergibt eine Überlagerung der Terme der Beweglichkeit und der Selektivität, nach Gl. (49) eine falsche Interpretation der kinetischen Na-Cs Messungen.

Die Ursache ist hier mit Sicherheit im ausgeprägten Grössenunterschied der als konstant angenommenen Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Na}^* und D_{Cs}^* zu suchen, wodurch der vom Selektivitäts-term richtig interpretierte Unterschied der Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion wieder aufgehoben wird.

Es ist also zu erwarten, dass in einem solchen System mit starken Unterschieden der Ionenbeweglichkeiten die Selbstdiffusionskoeffizienten erheblich von der Konzentration der Ionen im Austauscher abhängen, wie dies z.B. auch im System $Ca^{2+}-Sr^{2+}$ Chabasit von Barrer (18,27,41-43) gefunden wurde. Erst durch Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten der Na und Cs-Ionen in allen Beladungsformen dieser Ionen kann also ein richtiger Term der Beweglichkeit geliefert werden.

6.3. Na^+-Ba^{2+} Austausch.

Die Na^+-Ba^{2+} Austauschergebnisse zeigen bei den integralen Umbeladungen, wie schon bei jenen des Na^+-K^+ und Na^+-Cs^+ Systems, eine kürzere Halbwertszeit, wenn der Ausgangspunkt der Reaktion die homoionische Na^+ -Form ist. Die entsprechende Rückreaktion erfolgte in jedem System mit einer grösseren Halbwertszeit. Das Verhältnis der Halbwertszeiten für den $2Na^+-Ba^{2+}$ Austausch beträgt 1:2,8 in welcher Grössenordnung für Na-Cs mit 1:3,25 und mit doppelt so grossem Unterschied für Na^+-K^+ mit 1:5,9.

Im Gegensatz zu den differentiell kleinen Umbeladungen der Systeme Na^+-K^+ und Na^+-Cs^+ , weisen die Halbwertszeiten sämtlicher entsprechenden Hin- und Rückreaktion des Na-Ba Systems nahe beieinander liegende Werte auf; dennoch tritt ein etwa 13 facher Geschwindigkeitsunterschied der langsamsten differentiellen Reaktionen nahe der homoionischen Na-Form im Vergleich zu den schnellen Reaktionen im Bereich nahe der homoionischen Ba-Form auf.

Die Theorie des osmotischen Sprunges (61-63,73,76) fordert am Wassergehaltmaximum bei $\bar{Y}_{Ba} = 0,7$ (Abb. 67) gleiche Austauschgeschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktionen. Für die anderen Umbeladungsbereiche, bei denen der Austausch mit sehr geringen Wassertransporten

verbunden ist, sollte man geringfügig unterschiedliche Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktionen beobachten. Innerhalb der Fehlergrenzen wird dieses Verhalten tatsächlich beobachtet.

Im folgenden sollte untersucht werden, ob sich das in Abb.47 gefundene Verhalten auch mit der auf differentielle Umbeladungen angewandten Theorie von Barrer (18,27,41,42) (s. Teil 2) erklären lässt. Da die Selbstdiffusionskoeffizienten der Natrium-Ionen in den (Na-Ba-Mischformen des Zeoliths nicht bekannt sind, müssen wir uns auf die Werte der homoionischen Formen beschränken. Unter dieser Voraussetzung ergibt der Term der Beweglichkeit nach Gl. (12) mit den um zwei Zehnerpotenzen kleineren homoionischen D_{Ba}^* gegenüber den D_{Na}^* - ähnlich D_{Cs}^* - (18) ebenfalls eine Zunahme der Austauschgeschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktionen durch grössere D_{AB} Werte bei höheren $\bar{Y}_{Ba}$ Werten. Dieses steht auch in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (Abb.46). Infolge der mit $\bar{Y}_{Ba}$ ebenfalls zunehmenden Steigung von D_{AB} müssten in diesen Umbeladungsbereichen grössere Unterschiede der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen auftreten. Dies ist jedoch nach Abb.46 nicht der Fall. Es ist jedoch naheliegend, dass - ähnlich bei dem von Barrer (18) gemessene System Ca^{2+} - Sr^{2+} - die Selbstdiffusionskoeffizienten stark von dem Beladungszustand des Zeoliths abhängen und eine Berücksichtigung dieser Tatsache einen dem experimentellen Befund besser angepassten Verlauf von D_{AB} ergibt.

Die graphische Integration der Gl. (32) und Gl. (37) ergibt für den Selektivitätsterm von D_{AB} einen Betrag mit annähernd gleichen Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen bei kleinen $\bar{Y}_{Ba}$ (s. Abb.72) und einen starken Unterschied bei $\bar{Y}_{Ba} > 0,8$. Ein dementsprechend grosser Unterschied der Hin- und Rückreaktionen konnte aber an dieser Stelle nicht beobachtet werden. Die Überlagerung der Terme der Beweglichkeit und der Selektivität nach Gl. (49) ergibt einen D_{AB} Verlauf der, infolge des grossen Anstieges mit zunehmenden $\bar{Y}_{Ba}$, stets die Reaktion zu anwachsenden $\bar{Y}_{Ba}$ als schneller kennzeichnet als die Rückreaktion. Dadurch würden die Unterschiede der Geschwindigkeiten beider Reaktionsrichtungen mit anwachsenden $\bar{Y}_{Ba}$ immer grösser werden. Letzteres steht in Widerspruch zu den experimentellen Befunden, und ist vermutlich wider auf die nicht zutreffende Voraussetzung konstanter Selbstdiffusionskoeffizienten zurückzuführen. Über den Wasserterm nach

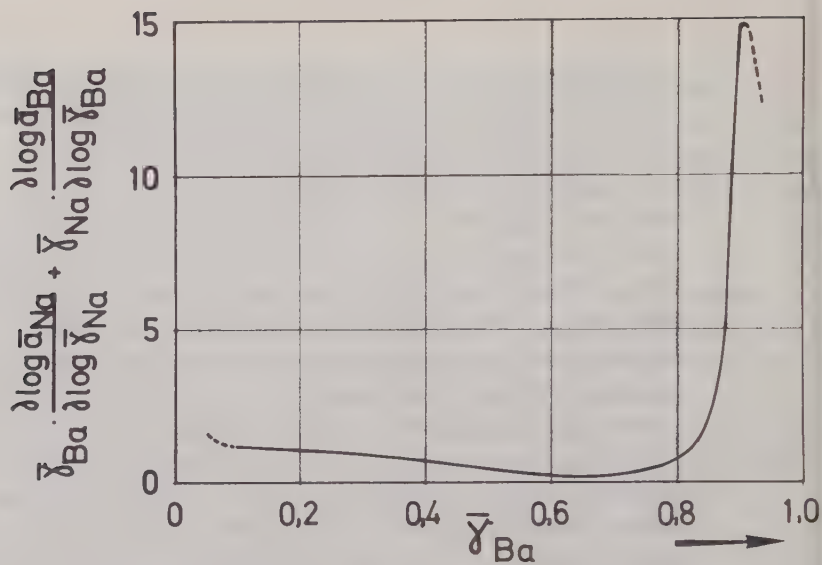


Abb. 72. Abhängigkeit des Selektivität-Terms im Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} vom Äquivalent-Molenbruch $\bar{\gamma}_{Ba}$ der Ba-Ionen im Austauscher.

Gl. (46) kann infolge der unbekannten Koeffizienten L_{NaW} und L_{BaW} keine Aussage getroffen werden.

Die Erklärung der Unterschiede der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion durch die osmotische Theorie (61,63,73,76) kann nur scheinbar sein. In Wirklichkeit müssen auch die Terme der Beweglichkeit und der Selektivität in deren Überlagerung zusätzlich zum Wassertransport nach Gl. (54) betrachtet werden. Der eigentümliche Beitrag des Selektivitätsterms kann allein durch einen entsprechenden Beweglichkeitsterm derart kombiniert werden, dass nur geringfügige Geschwindigkeitsunterschiede der differentiellen Austauschreaktionen entstehen.

Zusammenfassend lässt sich für den Austausch $Na^{+}-Ba^{2+}$ bei differentiellen Umbeladungen sagen: Die geringen Unterschiede bei Hin- und Rückreaktion lassen sich aufgrund der Theorie von Dickel (61-63,73,76) verstehen, da der Wassertransport immer sehr gering ist. Die auf differentielle Umbeladung angewandte Theorie von Barrer, Brook und Rees kann wegen fehlender Selbstdiffusionskoeffizienten der (Ba,Na) Mischformen nicht ausreichend genau überprüft werden.

Bisher sind überhaupt nur einige Messungen dieser Art bekannt: die erwähnten D_{Ca}^{*} und D_{Sr}^{*} in Ca, Sr-Chabasit (18), sowie: D_{Ba}^{*} und D_{Sr}^{*} im Ba, Sr Vermiculit (111) und D_{Cs}^{*} in Cs, Na Typ A Zeolith mit $\bar{Y}_{Cs} = 0,94$ (4) und D_{Sr}^{*} und D_{Ba}^{*} in Ba, Sr Typ A und D_{Ca}^{*} und D_{Sr}^{*} in Ca, Sr Typ A (74).

7. ZUSAMMENFASSUNG

- 1) Die Kinetik des Ionenaustausches bei differentiell kleinen sowie bei vollständigen Umbeladungen wurde an Chabasit für die Ionenpaare $\text{Na}^+ - \text{K}^+$, $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ und $2\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+}$ gemessen. Innerhalb eines jeden differentiellen Bereiches wurde sowohl die Geschwindigkeit des Ionenaustausches der Hinreaktion als auch der Rückreaktion experimentell und theoretisch untersucht.
- 2) Durch Gleichgewichtsmessungen an partiell umbeladenen Proben wurde der Selektivitätskoeffizient sowie der Wassergehalt des Chabasits als Funktion des Molenbruchs der Na^+ -Ionen im Austauscher für die oben genannten Ionenpaare bestimmt.
- 3) In fast allen Fällen unterscheiden sich die Geschwindigkeiten des Ionenaustausches für Hin- und Rückreaktion im differentiellen Bereich erheblich und teilweise sogar wesentlich ausgeprägter als bei entsprechenden vollständigen Umbeladungen des Chabasits.
- 4) Beim Austausch $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ und $2\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+}$ ist die Geschwindigkeit sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion umso schneller, je mehr der Chabasit mit K^+ bzw. Ba^{2+} vorbeladen wurde. Beim Austausch $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ nimmt die Geschwindigkeit in dem Masse für die Hinreaktion ab und für die Rückreaktion zu, wie der Chabasit mit Cs^+ vorbeladen wurde.
- 5) Im Gegensatz zu den stark quellbaren Kunstharz-Ionenaustauschern können die experimentellen Ergebnisse allein bei Berücksichtigung des den Ionenaustausch begleitenden Wassertransportes (osmotischer Sprung) nicht erklärt werden.

- 6) Erweitert man jedoch die von der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse ausgehende Theorie von Barrer et al. auf differentiell kleine Umbeladungen eines Ionenaustauschers, so zeigt eine theoretische Analyse, dass durch Berücksichtigung der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen (2.2.1.), der Selektivitätskoeffizienten (2.2.2.), des Wassertransports (2.2.3.), sowie durch Überlagerung dieser Grössen (2.2.4.-2.2.7.) sehr wohl unterschiedliche Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion auftreten können.

- 7) Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse nach diesen Gesichtspunkten kann - soweit die unter (6) genannten Grössen bekannt sind - die beobachteten unterschiedlichen Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion qualitativ richtig erklären.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Addison W. E., R.M. Barrer, J. Chem. Soc., London, (1955) 757
- 2 Ames Jr. L. L., Am. Miner. 46, (1961) 1120
- 3 Ames Jr. L. L., Am. Miner. 47, (1962) 1067
- 4 Ames Jr. L. L., Am. Miner. 50, (1965) 465
- 5 Ames Jr. L. L., J. Inorg. Nucl. Chem. 27, (1965) 885
- 6 Amphlett C. B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam 1964
- 7 Argersinger W. J., A. W. Davidson, O. D. Bonner, Trans. Kansas Acad. Sci. 53, (1950) 404
- 8 Baetsle L. H., Notes on the Physical Chemistry of Ion Exchange, BLG 252, C E N, Brüssel, 1963
- 9 Barrer R. M., Proc. Royd Soc., A 167, (1938) 392
- 10 Barrer R. M., Diffusion in and Through Solids, Cambridge Uni. Press, New York 1941
- 11 Barrer R. M., J. Chem. Soc., London, (1950) 2342
- 12 Barrer R. M., Brennstoff Chemie 35, (1954) 325
- 13 Barrer R. M., Endeavour 23, (1964) 122
- 14 Barrer R. M., in Nonstoichiometric Compounds (Eds. L. Mandelcorn), Academic Press, New York 1964
- 15 Barrer R. M., Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem. 69, (1965) 786
- 16 Barrer R. M., J. Colloid Interface Sci. 21, (1966) 415
- 17 Barrer R. M., in Advan. Chem. Ser., 102, Molecular Sieve Zeolites, (Ed. American Chemical Society) Washington 1971
- 18 Barrer R. M., R. F. Bartholomew, L. V. C. Rees, J. Phys. Chem. Solids 24, (1963) 51 und 309
- 19 Barrer R. M., J. W. Baynham, J. Chem. Soc., London, (1956) 2892
- 20 Barrer R. M., G. C. Bratt, J. Phys. Chem. Solids, 12, (1959) 130
- 21 Barrer R. M., D. W. Brook, Trans. Faraday Soc. 49, (1953) 1049
- 22 Barrer R. M., J. A. Davis, L. V. C. Rees, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, (1969) 219 und 2599
- 23 Barrer R. M., B. E. F. Fender, J. Phys. Chem. Solids 21, (1961) 12
- 24 Barrer R. M., S. D. James, J. Phys. Chem. 64, (1960) 417 und 421
- 25 Barrer R. M., I. S. Kerr, Trans. Faraday Soc. 55, (1959) 1915
- 26 Barrer R. M., D. A. Langley, J. chem. Soc. (1958) 3804, 3811 und 3817
- 27 Barrer R. M., L. V. C. Rees, J. Phys. Chem. Solids 25, (1964) 1035
- 28 Barrer R. M., L. V. C. Rees, M. Shamsuzzoha, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, (1966) 62
- 29 Barrer R. M., L. V. C. Rees, D. J. Ward, Proc. Roy. Soc. A 273, (1963) 180

- 30 Barrer R.M., D.C. Sammon, J. Chem. Soc., (1955) 2838
- 31 Barrer R.M., A. J. Walker, Trans. Faraday Soc. 60, (1964) 171
- 32 Barrer R.M., S. Wasilewski, Trans. Faraday Soc. 57, (1961) 1140
- 33 Bear F.E., Chemistry of the Soil, Reinhold Publishing, New York 1967
- 34 Beattie I. R., D.R. Davis, Phil. Mag. 2, (1957) 599
- 35 Blasius E., Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorg. Chemie, Enke Verlag, Stuttgart 1958
- 36 Bonner O. D., W. J. Argersinger, A.W. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 74, (1952) 1044
- 37 Boyd G.E., A.W. Adamson, L.S. Myers, J. Am. Chem. Soc. 69, (1947) 2836
- 38 Brand W.W., W. Rudloff, Z. Phys. Chem. N.F. 42, (1964) 201
- 39 Bray L.A., H.T. Fullam, in Advan. Chem. Ser. 102, Molecular Sieve Zeolites, (Ed. American Chemical Society) Washington 1971
- 40 Breck D.W., J. Chem. Educ. 41, (1964) 678
- 41 Brooke N.M., L.V.C. Rees, Trans. Faraday Soc. 64, (1968) 3383
- 42 Brooke N.M., L.V.C. Rees, Trans. Faraday Soc. 65, (1969) 2728
- 43 Brooke N.M., L.V.C. Rees, in Advances in Chemistry Series 102 (Ed. Am. Chem. Soc.) Washington 1971
- 44 Buchmann A.S., S.D. James, J. Phys. Chem. 70, (1966) 3454
- 45 Broadbank R.W.C., Dhabanandana, R. D. Harding, Analyst. 85, (1960) 365
- 46 Bunzl K., Z. f. Naturforschung 24a, (1969) 900
- 47 Bunzl K., G. Dickel, Z. f. Naturforschung 24a, (1969) 109
- 48 Bunzl K., G. Dickel, Z. Phys. Chem. N F 61, (1968) 322
- 49 Bunzl K., B. Sansoni, Capacities of Natural Ion Exchangers, GSF-Bericht S. 69
- 50 Burstall F.H., P. J. Forrest, N. F. Kember, R. A. Wells, Ind. Eng. Chem. 45, (1953) 1648
- 51 Callahan C.M., M.A. Kay, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, (1966) 233
- 52 Calmon C., A.W. Kingsbury, in Ion Exchange Technology (Eds. F. C. Nachod, J. Schubert), Academic Press, New York 1965
- 53 Cantor S.M., L.A. Kazal, in Ion Exchange Technology (Eds. F. C. Nachod, J. Schubert), Academic Press, New York 1965
- 54 Caplan S.R., D.C. Mikulecky, in Ion Exchange Vol. 1 (Ed. J.A. Marinsky), Marcel Dekker, New York 1966
- 55 Carslaw H.S., Jaeger I.C., Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, 1947
- 56 Churms S.C., South Africa Ind. Chem. I-IV, (1965) 26-148
- 57 Davidson A.W., W.J. Argersinger, Annals New York, Academic Science, 57, (1953) 105

- 58 Deffeyes K.S., J. Sediment. Petrol. 29, (1959) 602
- 59 Denkwalter R.G., L.A. Kazal, in Ion Exchange Technology (Eds. F.C. Nachod, J. Schubert), Academic Press, New York 1965
- 60 Dent L.S., J.V. Smith, Nature 181, (1958) 1794
- 61 Dickel G., Z. f. Phys. Chem. N.F. 61, (1968) 329
- 62 Dickel G., Z. f. Naturforsch. 23a, (1968) 2077
- 63 Dickel G., D. Körner, Z. f. Phys. Chem. N.F. 58, (1968) 64
- 64 Ducros P., Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 83, (1960) 85
- 65 Dyer A., R.B. Gettins, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, (1970) 319
- 66 Eisenmann G., Biophys. J. Suppl. 2(2), (1962) 259
- 67 Eisenmann G., Advances Anal. Chem. Instr. 4, (1965) 213
- 68 Eisenmann G., Proc. 23 Intern. Congr. Physiol. Sci., Tokyo Excerpta Med. Found. Amsterdam 86,87, (1965) 489
- 69 Ekedahl E., E. Högfeldt, L.D. Sillen, Acta chem. Scand. 4, (1950) 556
- 70 Emmet P.H., T.H. De Witt, J. Am. Chem. Soc. 65, (1943) 1253
- 71 Eulenberger G.R., D.P. Shoemaker, J.G. Keil, J. Phys. Chem. 71, (1967) 1812
- 72 Fang J.H., J.V. Smith, Acta Cryst. 17, (1964) 3749 and 3759
- 73 Fiederer D., Dissertation, Universität München 1971
- 74 Fischbach H., W. Lutze, Vortrag auf der 70. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Phys. Chem., Hannover 1971
- 75 Fischer K.F., W.M. Meier, Fortschr. Miner. 42, (1965) 50
- 76 Franka W., Diplomarbeit, Universität München 1968
- 77 Fürtig F., F. Wolf, Tonind. Ztg. 90, (1966) 297
- 78 Gaines G.L., H.C. Thomas, J. Chem. Phys. 21, (1953) 714
- 79 Gärtner K., in Ionenaustauscher und ihre Anwendungen (Ed. Inczedy) Verlag der ungar. Akademie der Wiss., Budapest 1965
- 80 McGarvey F.X., R. Kunin, Ion Exchange Technology, Academic Press, New York 1965
- 81 Griessbach R., Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie-Verlag, Berlin 1957
- 82 Grim R.E., Clay Mineralogy, London 1968
- 83 Helfferich F., Disc. Faraday Soc. 21, (1956) 83
- 84 Helfferich F., Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Weinheim Bergstrasse 1959
- 85 Helfferich F., Ion Exchange, Mc. Graw Hill, New York 1962
- 86 Helfferich F., in Ion Exchange, Vol. 1 (Ed. J.A. Marinsky), Marcel Dekker, New York 1966

- 87 Helfferich F., M.S. Plessset, J. Chem. Phys. 28, (1958) 418
- 88 Högfeldt E., E. Ekedahl, L. G. Sillen, Acta Chem. Scand. 4, (1950) 828
- 89 Hoss H., R. Roy, Beitr. Miner. Petr. 7, (1961) 389
- 90 Inczedy J., Analytical Application of Ion Exchangers, Pergamon Press, New York 1966
- 91 James S. D., J. Phys. Chem. 70, (1966) 3447
- 92 Kedem O., in Membrane Transport and Metabolism, (Eds. A. Kleinzeller, A. Kotyk), Academic Press, New York 1961
- 93 Kelly W. P., Cation Exchange in Soils, Reinhold Publishing, New York 1948
- 94 Kitchener J. A., Ion Exchange Resins, Methuen and Co, London 1958
- 95 Kokotailo G. T., S. L. Lawton, Nature 203, (1964) 621
- 96 Korkisch U., S. S. Ahluwalia, Anal. Chem. 38, (1966) 497
- 97 Körner D., Dissertation, Universität München 1966
- 98 Koster G., G. Schmuckler, Anal. Chim. Acta 38, (1967) 179
- 99 Kressman T. R. E., J. A. Kitchener, Disc. Faraday Soc. 7, (1949) 90
- 100 Kunin R., Ion Exchange Resins, Wiley and Sons, New York 1958
- 101 Lagerwall T., K. E. Zimen, HMI-B 25
- 102 Lakshmirarayanish N., Chem. Rev. 65, (1965) 491
- 103 Laudelott H., H. C. Thomas, J. Phys. Chem. 69, (1965) 339
- 104 McLean E. O., D. Adams, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18, (1954) 273
- 105 Lesslauer W., P. Lügner, Z. Phys. Chem. N. F. 54, (1967) 287
- 106 Lindenbaum S., G. E. Boyd, J. Phys. Chem. 71, (1967) 581
- 107 Linkohr R., Dissertation, Universität München 1969
- 108 Liquornik M., Y. Marcus, J. Phys. Chem. 72, (1968) 2885
- 109 Löwenstein E., Zeitschrift f. Anorg. Chemie 69, (1909) 69
- 110 Löwenstein W., Amer. Miner. 39, (1954) 92
- 111 Lutze W., N. Mikely, J. Phys. Chem. 75, (1971) 2484
- 112 Meier W. M., D. H. Olson, in Advan. Chem. Ser. 101, Molecular Sieve Zeolites, (Ed. Am. Chem. Soc.) Washington 1971
- 113 Milligan W. O., H. B. Weiser, J. Phys. Chem. 41, (1937) 1029
- 114 Mindler A. B., in Ion Exchange Technology (Eds. F. C. Nachod, J. Schubert), Academic Press, New York 1965
- 115 Nancollas G. H., R. Paterson, J. Inorg. Nucl. Chem. 22, (1961) 259
- 116 Nancollas G. H., B. Tilak, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, (1969) 3643
- 117 Nowaki W., H. Koyama, M. Mladeck, Experientia 14, (1958) 396
- 118 Parker G. W., u. a., in Ion Exchange Technology (Eds. F. C. Nachod, J. Schubert), Academic Press, New York 1965

- 119 Peterson D.L., F. Helfferich, G.C. Blytas, J. Phys. Chem. Solids 26, (1965) 835
- 120 Pilchowski K., F. Danes, F. Wolf, Kolloid-Z. Z. Polymere (1969) 225, 230, 328
- 121 Platek W.A., J.A. Marinski, J. Phys. Chem. 65, (1961) 2113 und 2118
- 122 Plesset M.S., F. Helfferich, J.N. Franklin, J. Chem. Phys. 29, (1958) 1064
- 123 Rees L.V.C., N.M. Brooke, in Reactivity of Solids (Ed. Mitchell) 1969
- 124 Reichenberg D., J. Am. Chem. Soc. 75, (1953) 589
- 125 Reichenberg D., in Ion Exchange Vol.1 (Ed. J.A. Marinsky), Marcel Dekker, New York 1966
- 126 Rieman W., H.F. Walton, Ion Exchange in Analytical Chemistry, Pergamon Press, New York 1970
- 127 Robinson R.A., Symposion on Electrochemical Constants, Washington 1951
- 128 Robinson R.A., J. Am. Chem. Soc. 74, (1952) 6035
- 129 Robinson R.A., J. Phys. Chem. 65, (1961) 662
- 130 Robinson R.A., V.E. Bower, J. of Research of the National Bureau of Standards-A. Vol. 69A, No. 1, (1965)
- 131 Robinson R.A., R.H. Stokes, Electolyte Solutions, Butterworths, Second Edition, London 1968
- 132 Samuelson O., Ion Exchangers in Analytical Chemistry, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York 1962
- 133 Scheffer F., P. Schachtschnabel, Lehrbuch der Bodenkunde, Enke Verlag, Stuttgart 1966
- 134 Schlögl R., Stofftransport durch Membranen, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1964
- 135 Schulze G., Z. Phys. Chem. 89, (1915) 168
- 136 Sharma H.D., R.E. Jervis, L.W. McMillen, J. Phys. Chem. 74, (1970) 969
- 137 Sheppard R.H., Advan. Chem. Ser. 101, Molecular Sieve Zeolites, (Ed. Chem. Soc.) Washington 1971
- 138 Sherry H.S., J. Phys. Chem. 70, (1966) 1158
- 139 Sherry H.S., J. Phys. Chem. 71, (1967) 780
- 140 Sherry H.S., in Advan. Chem. Ser. 101 Molecular Sieve Zeolites, (Ed. Am. Chem. Soc.), Washington 1971
- 141 Sherry H.S., H.F. Walton, J. Phys. Chem. 71, (1967) 1457
- 142 Shirato S., u. a., J. Ferment. Technology 45, (1967) 60
- 143 Smith J.V., Acta Cryst. 15, (1962) 835
- 144 Smith J.V., J. Chem. Soc., London (1964) 3759
- 145 Smith J.V., C.R. Knowles, F. Rinaldi, Acta Cryst. 17, (1964) 374

- 146 Smith J. V., F. Rinaldi, *Miner. Mag.* 33, (1962) 202
- 147 Smith J. V., F. Rinaldi, L. S. Dent Glasser, *Acta Cryst.* 16, (1963) 45
- 148 Smith J. V., A. Wallace, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 63, (1954) 143
- 149 Sollner K., in the *Encyclopedia of Electrochemistry* (Ed. C. A. Hampel)
Reinhold Publishing, New York 1964
- 150 Spedding F. H., J. E. Powell, in *Ion Exchange Technology* (Eds. F. C.
Nachod, J. Schubert), Academic Press, New York 1965
- 151 Spiegler K. S., *Salt Water Purification*, Wiley and Sons, New York 1962
- 152 Strelow F. W. E., C. J. C. Bothma, *Anal. Chem.* 39, (1967) 595
- 153 Strunz H., *N. Jahrbuch Mineralog. Monatshefte* 11, (1957) 35
- 154 Tiselius A., *Z. Physik Chem (Leipzig) A* 169, (1934) 248
- 155 Tombalakian A. S., C. Y. Yeh, W. F. Craydon, *J. Phys. Chem.* 71, (1967) 435
- 156 United Nations International Conference on Peacetime Uses of
Atomic Energy, *Proceedings*, Vol. 4, P/503, P/506, P/1399, Genf 1958
- 157 Venuto P. B., P. S. Landis, *Advan. Catalysis* 18, (1968) 259
- 158 Wolf F., U. Hädicke, *Tonind. -Ztg.* 91, (1967) 41 und 48
- 159 Wolf F., F. Danes, K. Pilchowski, *Advan. Chem. Ser. 102 Molecular Sieve
Zeolites*, (Ed. Am. Chem. Soc.), Washington 1971
- 160 Zhdanow S. P., A. V. Kiselew, V. I. Lygin, T. L. Titowa, *Russ. J. Phys. Chem.*
38, (1964) 1299

Lebenslauf

Ich Georg Siegfried Kinshofer wurde als erstes von vier Kindern der Landwirtseheleute Georg Kinshofer und Mathilde Kinshofer am 2.6.39 in Mainburg geboren. Ich besuchte fünf Klassen der Volksschule in Leibersdorf Kreis Mainburg. In den Jahren 1950-1956 absolvierte ich die sechsklassige private Realschule in Mainburg. Nach bestandener Übertrittsprüfung trat ich in die Oberrealschule des Domgymnasiums in Freising ein. Im Jahre 1960 schloss ich mit dem Abitur ab. Im WS 1960/61 schrieb ich mich an der Ludwig-Maximilian Universität München für Physik ein. Nach dem Vordiplom 1964 begann ich im März 1966 mit der Diplomarbeit im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München. Im Jahre 1968 bestand ich die Prüfung für das Hauptdiplom für Physiker.

Die Dissertation begann ich im November 1968. Die Messungen wurden im Institut für Strahlenschutz der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München in Neuherberg ausgeführt.

